

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Série : .....

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de  
Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

par :

M<sup>elle</sup> Amina MOHRI

Intitulé

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOPOUDRES  
DE ZnS PAR VOIE CHIMIQUE SOL-GEL**

Soutenu le : 27/07/2021

Devant le jury :

Président :	N. Brihi	Prof	Univ. de Jijel
Rapporteur :	F. Zehani	Prof	Univ. de Jijel
Examineur :	R. Lallouche	M.A.A	Univ. de Jijel

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'études des matériaux (LEM) de l'université de jijel.*

*Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour accomplir ce travail.*

*Je remercie vivement Melle Fouzia zehani, Professeur à l'université de jijel, de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité, qu'elle soit rassurée de mon estime et ma reconnaissance. Grâce à son esprit pédagogue, elle m'a fait prendre conscience du côté passionné et exaltant de la recherche scientifique.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Noureddine Brihi, Professeur à l'université de jijel, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de ce mémoire.*

*J'en suis profondément honorée et j'adresse mes remerciements les plus respectueux et le plus sincères à Monsieur Rachid Lallouche, Maitre-assistant A à l'université de jijel, d'avoir accepté de jurer ce mémoire.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux au Docteur Badis Khennaoui pour m'avoir aidé au cours de la préparation de ce mémoire et la réalisation des mesures optiques.*

*Un remerciement spécial s'adresse à toute ma famille pour leur soutien moral, principalement mes parents qui m'ont donné l'envie d'aller en avant ; que Dieu les garde en bonne santé, mes frères et mes sœurs, mon fiancé et sa famille et mes amis pour leur constant appui et leurs encouragements.*

*Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que je peux être oubliées, je demande à eux de me pardonner.*

***Un grand merci à tous***

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur le semi-conducteurs ZnS</b>	
I.1 Introduction .....	03
I.2 Le sulfure de zinc .....	03
I.2.1 Introduction .....	04
I.2.2 Principaux avantages de ZnS .....	05
I.2.3 Propriétés physiques et chimiques de sulfure de zinc .....	05
I.3 Propriétés cristallographiques des composés II-VI.....	06
I.3.1 Structure sphalérite.....	06
I.3.2 Structure wurtzite .....	07
I.4 Structure de bandes des composés II-VI.....	09
I.5 Propriétés électriques de sulfure de zinc .....	11
I.6 Propriétés optiques de sulfure de zinc.....	11
I.7 Intérêt technologique du ZnS .....	12
<b>Références</b> .....	13
<b>Chapitre II : Propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs</b>	
II.1 Introduction.....	15
II.2 Classification des nanomatériaux .....	16
II.2.1 Celle de Siegel .....	16
II.2.2 Celle de Gouget et Carrière.....	17
II.2.3 Celle de Ricard.....	18
II.3 Propriétés électroniques d'un nanocristal semi-conducteur .....	19
II.3.1 Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états.....	19
II.3.2 Effet du confinement quantique sur la structure électronique des nanocristaux .....	20
II.3.3 Régimes du confinement.....	21

# *Table des matières*

II.4 Propriétés optiques d'un nanocristal semi-conducteur .....	23
<b>Références</b> .....	25
<b>Chapitre III: Elaboration des poudres de ZnS et techniques de caractérisation utilisées</b>	
III.1 Introduction .....	27
III.2 Description de la méthode sol-gel .....	27
III.2.1 Réactions chimiques prédominantes .....	28
III.2.1.1 Réaction d'hydrolyse .....	29
III.2.1.2 Réaction de condensation .....	29
III.2.2 Traitement thermique .....	29
III.2.2.1 Séchage de gel .....	29
III.2.2.2 Le recuit .....	30
III.2.3 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel .....	30
III.2.3.1 Avantages du procédé sol-gel .....	30
III.2.3.2 Inconvénients du procédé sol gel .....	31
III.3 Elaboration de la poudre de ZnS pur .....	32
III.3.1 Préparation des solutions pures .....	32
III.3.2 Mécanismes réactionnels .....	33
III.3.3 Traitement thermique des poudres élaborées .....	34
III.4 Méthodes de caractérisation utilisées .....	34
III.4.1 Diffraction des rayons X .....	34
III.4.1.1 Calcul de la taille des cristallites .....	35
III.4.1.2 Calcul de paramètre de maille $a$ .....	36
III.4.1.3 Décalage de la position du pic de diffraction .....	36
III.4.2 Spectrophotométrie UV-visible .....	37
<b>Références</b> .....	38

# *Table des matières*

## **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV.1 Diffraction des rayons X des poudres de ZnS .....	39
IV.1.1 Calcul de la taille des cristallites .....	42
IV.1.2 Calcul du paramètre $a$ .....	44
IV.2 Caractérisation optique des poudres de ZnS pur .....	45
IV.2.1 Etude de l'absorption optique .....	45
IV.2.1 Estimation de la taille des cristallites de ZnS.....	47
<b><i>Références</i></b> .....	48
<b>Conclusion générale</b> .....	49

Ces dernières années, les semi-conducteurs à large bande interdite, ont fait l'objet d'intense investigation, qu'il s'agisse de matériaux massifs ou de nanomatériaux. Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En particulier, les nanocristaux qui manifestent un changement important de leurs propriétés physico-chimique lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules. Ils situent donc entre les molécules et les cristaux massifs. Ils tiennent des cristaux massifs leur structure atomique et des molécules les effets quantiques dus à leurs faibles dimensions. Cette particularité a ouvert la voie à l'étude des nanocristaux en vue de nombreuses applications technologiques notamment en optoélectronique et en microélectronique.

Les semi-conducteurs II-VI forment un groupe de matériaux par la combinaison des éléments II-VI de tableau périodique qui ont été largement étudiés et restent le sujet de nombreux travaux scientifique. Ils font l'objet d'une activité de plus en plus importante car ils ont un grand gap optique qui permet d'envisager, par exemple, la possibilité de fabriquer les diodes lasers, les cellules photovoltaïques et les filtres optiques travaillant dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Parmi les semi-conducteurs II-VI, On cite le sulfure de Zinc.

Le sulfure de Zinc est un composé inorganique de formule ZnS. Il se présente principalement dans la nature, sous la forme minérale de la sphalérite. Il est caractérisé par son gap direct et large. Il est aussi de type n avec une transmittance très élevée dans le domaine visible. Il est utilisé dans les applications électroluminescentes et les cellules photovoltaïques et optoélectronique. Le sulfure de zinc a émergé en tant qu'un des matériaux le plus prometteur, en raison de ses propriétés optiques et électriques, ainsi que son abondance en nature, qui lui fait un matériel plus à prix réduit une fois comparée aux autres matériaux conducteurs transparents utilisés actuellement.

Afin de contribuer à mieux comprendre l'effet de la concentration du soufre sur la cristallisation de ZnS, nous avons entrepris le présent travail qui consiste à élaborer des nanoparticules de semi-conducteur ZnS par la méthode de sol-gel, et à effectuer une étude de leurs propriétés structurale et optique.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Il est structuré comme suit :

## *Introduction Générale*

---

Le premier chapitre comprend des généralités sur les semi-conducteurs II-VI, ainsi un aperçu sur le semi-conducteur ZnS.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les nanomatériaux et leurs classifications avec un aperçu sur l'effet du confinement quantique dans les nanocristaux.

La description des méthodes expérimentales qui ont permis l'élaboration et la caractérisation des échantillons élaborés fera l'objet du troisième chapitre

Dans le chapitre quatre, nous exposons la discussion des résultats concernant la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et optique des nanoparticules de ZnS.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont regroupés les principaux résultats.

## I.1 Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont des matériaux formés à partir d'atomes appartenant aux colonnes II et VI de la classification périodique des éléments chimiques. Respectivement, chacun de deux comporte deux et six électrons sur sa couche électronique externe (Tableau I.1). La combinaison des éléments II-VI donne des composés de semi-conducteurs à grand gap dont la valeur varie entre 1.5-3.9 eV. Ils sont caractérisés par deux propriétés : gap direct et large sur quoi repose l'essentiel de l'intérêt porté aux semi-conducteurs II-VI. Parmi les matériaux de cette famille, qui présentent des propriétés intéressantes, on peut citer ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdS, CdSe et CdTe, à ceux-là s'ajoutent les alliages ternaires (formés de trois éléments) dont la bande interdite peut être modulable. Par exemple pour  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , le gap varie de 300 meV HgTe jusqu'à 1.5 eV, d'où l'origine du développement de HgCdTe et son intérêt pour les applications militaire IR et communication optique [1, 2].

*Tableau I.1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques  
(Colonnes II et VI en gras)*

IA-B	<b>IIA-B</b>	IIIB	IVB	VB	<b>VIB</b>	VIIB
Li <sup>Z=3</sup>	<b>Be<sup>4</sup></b>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	<b>O<sup>8</sup></b>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	<b>Mg<sup>12</sup></b>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	<b>S<sup>16</sup></b>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	<b>Zn<sup>30</sup></b>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	<b>Se<sup>34</sup></b>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	<b>Cd<sup>48</sup></b>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	<b>Te<sup>52</sup></b>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	<b>Hg<sup>80</sup></b>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	<b>Po<sup>84</sup></b>	At <sup>85</sup>

Les semi-conducteurs II-VI jouent un rôle important dans l'industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique. Des applications de plus en plus nombreuses se confirment tel que la détection IR et nucléaire, les cellules solaires, les transistors, les diodes électroluminescentes et les diodes lasers à courtes longueurs d'onde (bleu et proche UV), les

effets non linéaires... Parmi toutes les applications spécifiques des semi-conducteurs II-VI à grand gap, la réalisation d'un laser à semi-conducteur émettant dans le bleu est celle qui suscite le plus grand intérêt. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes : couches minces, monocristaux et poudres. En effet, si on regarde la figure I.1, on constate que seuls les semi-conducteurs II-VI en particulier les composés du Zn ont un gap suffisamment élevé pour couvrir le domaine des courtes longueurs d'ondes du spectre visible et proche ultraviolet.

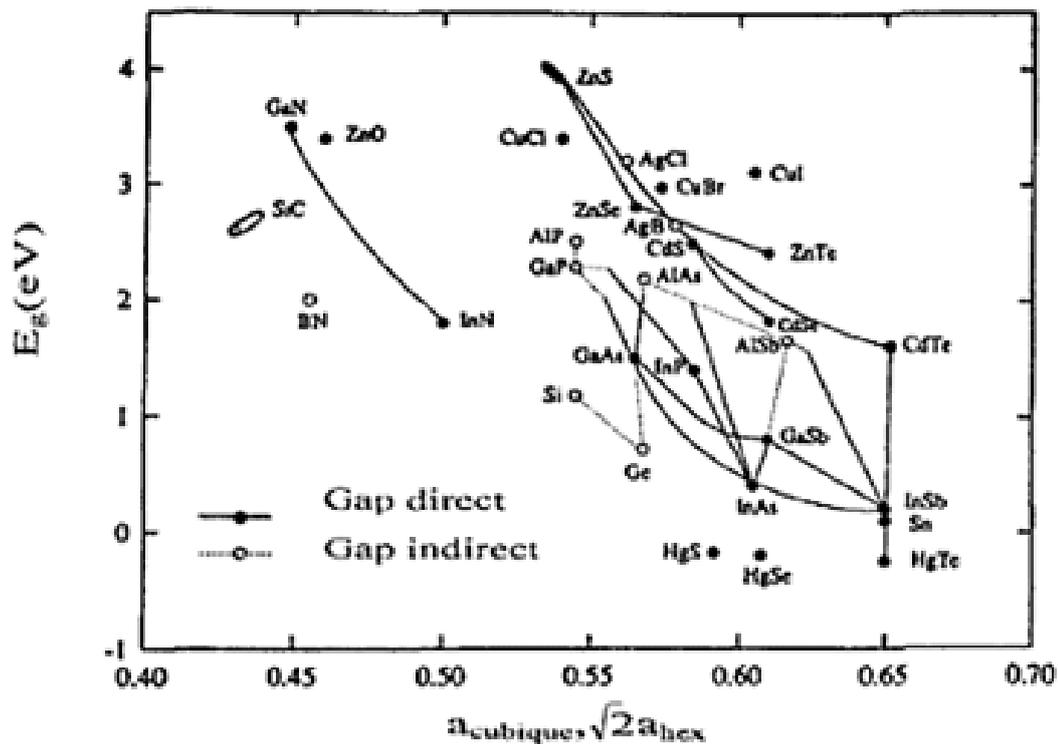


Figure I.1 : Gap d'énergie de quelques semi-conducteurs en fonction du paramètre de maille [3]

## I.2 Le sulfure de zinc

### I.2.1 Introduction

Le sulfure de zinc a été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé en microélectronique. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis ces deux dernières années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épithaxie de films minces et des premiers résultats

indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n vers le type p.

Le sulfure de zinc est un semi-conducteur de large gap par conséquent, transparent. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications : dans le domaine optique, ZnS peut être employé comme réflecteur, en raison de son indice de réfraction élevé [4], et filtre diélectrique en raison de son transmittance élevée dans la gamme visible [5]. Le ZnS peut également trouver son application en optoélectronique ; comme matériel principal pour les diodes luminescentes ; les tubes des rayons cathodiques [6-8] et l'électroluminescence [9].

### I.2.2 Principaux avantages de ZnS

Les principaux avantages de ZnS sont les suivants :

- Non toxique pour l'environnement.
- Le gap du ZnS est plus large ce qui permet au photon d'énergie plus élevée d'être transmis et augmente l'absorption de la lumière au niveau de la couche absorbante [10].
- Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5$  GPa (indique la stabilité de cristal), par exemples : 18.35 GPa pour ZnSe, 32.60 GPa pour la GaAs, et 51.37 GPa pour le silicium.
- Indice de réfraction élevé (2.35) [11].
- Produit un meilleur accord de réseau avec des absorbants ayant des bande d'énergie dans la gamme (1.3-1.5 eV) [12].

### I.2.3 Propriétés physiques et chimiques de sulfure de zinc

Les propriétés physiques et chimiques de sulfure de zinc sont [13] :

**Apparence** : Cristaux légèrement blanc ou poudre blanc

**État physique** : Solide cristallisé

**Masse moléculaire** : 97.475 g/mole

**Densité relative (eau = 1)** : 4.090 g/cm<sup>3</sup>

**Point de sublimation** : 2100 K

**Point de fusion** : change : 1973 K, 2103 K

**Solubilité dans l'eau** : nulle

*L'évaporation à 20°C* : est négligeable

*Stabilité du produit et réactivité* : ce produit est stable

### I.3 Propriétés cristallographiques des composés II-VI

L'étude structurale des composés II-VI pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent cristalliser dans deux structures différentes : structure cubique du type sphalérite et structure hexagonale du type wurtzite. Les deux modes se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes, analogue à celle que l'on observe dans les semi-conducteurs de la colonne IV. Ils peuvent former différents polytypes, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes, et ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite. Sous l'action de fortes pressions extérieures certains de ces composés peuvent acquérir une structure de sel gemme (NaCl) caractérisée par une disposition octaédrique des atomes, bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures.

La majorité des composés II-VI présentent des structures cristallines que l'on peut classer en considérant la distribution spatiale régulière des cations (II) occupent les interstices octaédriques d'un empilement cubique dense d'anions, on obtient la structure de sel gemme. Dans le cas où ils occupent la moitié des interstices tétraédriques avec une périodicité qui fait alterner les sites occupés et les sites vacants, on obtient la structure cubique de la sphalérite. Si les cations occupent dans les mêmes conditions la moitié des interstices tétraédriques d'un réseau hexagonal compact, on obtient la structure hexagonale de la wurtzite. Dans les différents cas où les cations occupent la moitié des sites tétraédriques d'un empilement mixte en alternance l'empilement cubique et l'empilement hexagonal dense des anions, on se trouve en présence d'une multitude de polytypes hexagonaux et orthorhombiques [2].

#### I.3.1 Structure sphalérite

Le groupe spatial de ces composés est  $F\bar{4}3m$ . Chaque maille multiple comporte quatre molécules de composés II-VI, dont les atomes occupent des positions spéciales, définies par les coordonnées suivantes : (0,0,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) ; (1/2,1/2,0) pour le premier type d'atomes et (1/4,1/4,1/4) ; (1/4,3/4,1/4) ; (3/4,1/4,1/4) ; (1/4,1/4,3/4) pour le deuxième type d'atome (Figure I.2.a). Tout atome possède un entourage de quatre atomes de l'autre constituant placés aux sommets d'un tétraèdre à une distance  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$  l'un de l'autre (Figure

I.3.a). Cette structure est appelée structure de zinc blende à cause de la cristallisation de ZnS sous forme cubique.

### I.3.2 Structure wurtzite

La figure I.2.b illustre la répartition des atomes métalliques et non métalliques, dans la structure du type wurtzite. Le groupe spatial de cette structure est  $P6_3mc$ . Chaque maille multiple comporte deux molécules de II-VI, les deux atomes de II occupent les positions :  $(0,0,0)$  et  $(1/3,2/3,1/2)$ , et les deux atomes de VI occupent les positions :  $(0,0,u)$  et  $(1/3,2/3,1/2+u)$  avec  $u=3/8$ . Chaque atome de II est lié à quatre atomes de VI disposés aux sommets d'un tétraèdre, l'un se trouve à une distance  $uc$  et les autres à des distances égales à  $\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + c^2 \left(u - \frac{1}{2}\right)^2}$  (Figure I.3.b). Cette structure est appelée structure de zincate à cause de la cristallisation de ZnO sous forme wurtzite. Le réseau des cristaux à structure de la wurtzite est constitué de deux réseaux hexagonaux compacts imbriqués l'un dans l'autre, l'un ne comporte que des anions et l'autre que des cations.

On peut établir une relation précise entre les paramètres de la maille multiple du réseau hexagonal et ceux de la variété cubique du même composé :

$$a \text{ (hexagonal)} = \frac{\sqrt{2}}{2}a \text{ (cubique)}$$

$$c \text{ (hexagonal)} = \frac{2}{3}\sqrt{3}a \text{ (cubique)}$$

Les principaux types de structure de ZnS se présentent sous deux formes : la phase  $\alpha$  qui représente la structure hexagonale de wurtzite et la phase  $\beta$  qui représente la structure cubique de sphalérite. A la température 1020 °C, la forme cubique de ZnS se transforme à la forme hexagonale [14]. Les principales propriétés des deux structures de ZnS sont représentées dans le tableau I.2.

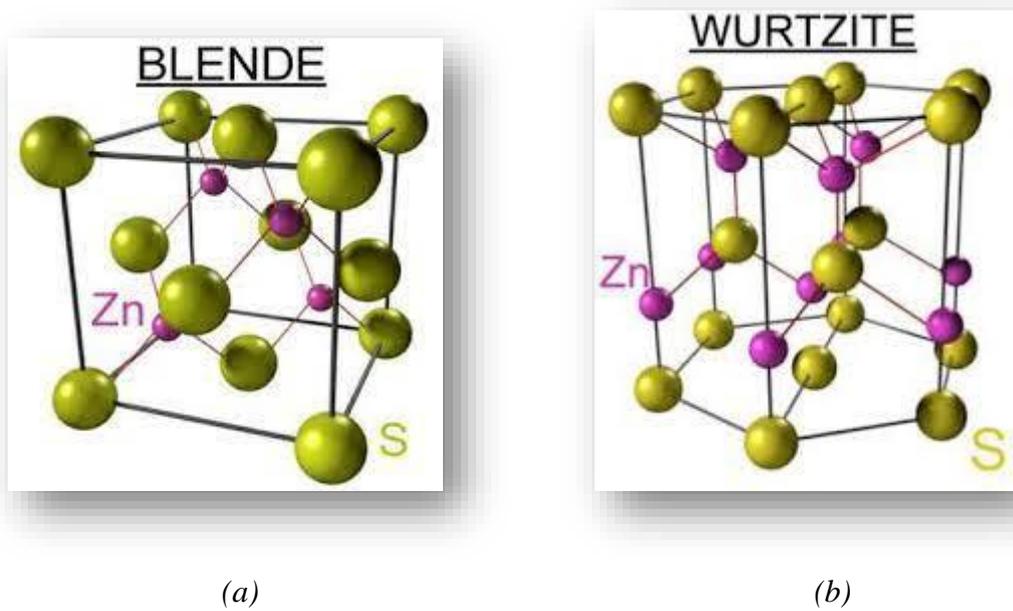


Figure I.2 : Propriétés cristallographiques des composés II-VI [15]:

- a) Structure sphalérite
- b) Structure wurtzite

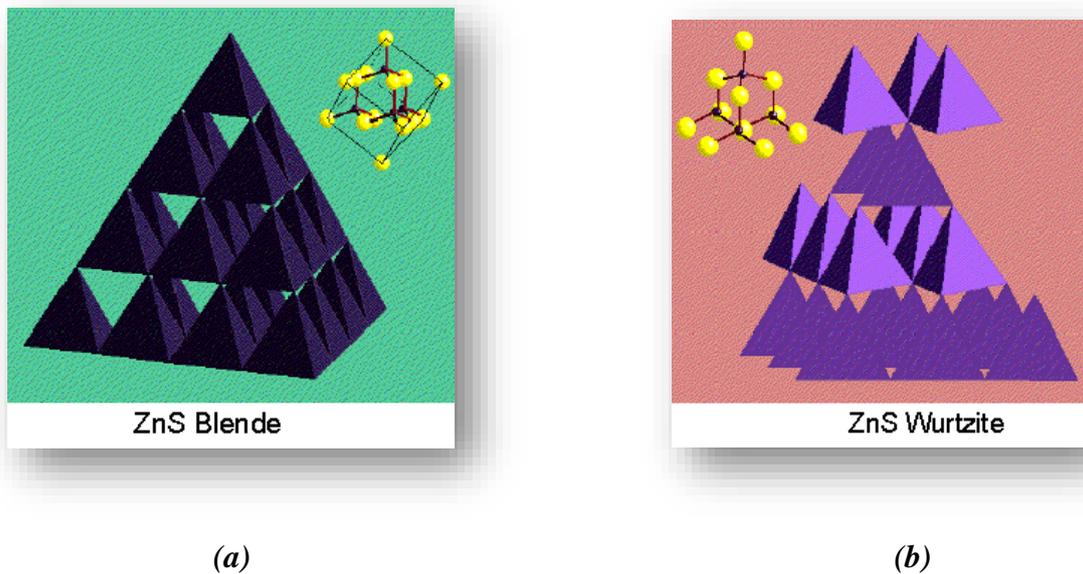


Figure I.3 : Disposition des tétraèdres dans la maille des composés II-VI [16]:

- a) Structure sphalérite ,
- b) Structure wurtzite

**Tableau I.2 :** Comparaison entre la structure cubique (sphalérite) et la structure hexagonale (wurtzite) de ZnS [13]

Structure	Sphalérite	Wurtzite
<b>Principales données numériques</b>	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$	<b>Compacité</b> $\tau = 0.702$
	<b>Distances interatomiques</b> $d = 2.342 \text{ \AA}$ , $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}, r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$	<b>Distances interatomiques</b> $d = 2.342 \text{ \AA}$ , $(r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}, r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA})$
	<b>Coordinance</b> $[\text{Zn}^{2+}] = 4, [\text{S}^{2-}] = 4$	<b>Coordinance</b> $[\text{Zn}^{2+}] = 4, [\text{S}^{2-}] = 4$
	<b>Masse volumique</b> $\rho = 4.10 \text{ g/cm}$	<b>Masse volumique</b> $\rho = 3.98 \text{ g/cm}$

#### I.4 Structure de bandes des composés II-VI

La structure électronique de ZnS est comme tous les semi-conducteurs II-VI, elle est caractérisée par leurs bandes de conduction et de valence séparée par un gap ou bande interdite. P. Baranski et son équipe ont montré que les extrema de la structure de bandes des semi-conducteurs II-VI sont situés au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  [2, 17]. Donc, les semi-conducteurs II-VI ont un gap direct.

Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction qui est due de l'orbitale 5s de l'atome de la colonne II et une bande de valence qui est due de l'orbitale 3p de l'atome de la colonne VI [1]. Le bord de la bande de valence dans les cristaux du type sphalérite a une dégénérescence orbitale d'ordre trois (les trois bandes A, B et C). En tenant compte du spin, la dégénérescence est sextuple. Cette dégénérescence est due au couplage spin-orbite et peut ainsi amener l'écart des sous-niveaux à être supérieure à la largeur de la bande interdite. Cet écart est appelé  $\Delta_{s0}$  (énergie de spin-orbite) (Figure I.4.a) [4, 18] :

A cause de la perturbation du champ cristallin et de la différence entre la zone de Brillouin, la structure wurtzite a une bande de valence différente de celle de la sphalérite. La bande de valence *B* est séparée de *A* par une distance  $\Delta_{cr}$  (énergie du champ cristallin) et la bande *C* se trouve à la distance  $\Delta_{s0}$ . Chaque bande est double dégénérée (Figure I.4.b) [2, 17].

Les bandes d'énergies de deux structures sphalérite et wurtzite de ZnS sont représentées sur la figure I.6.

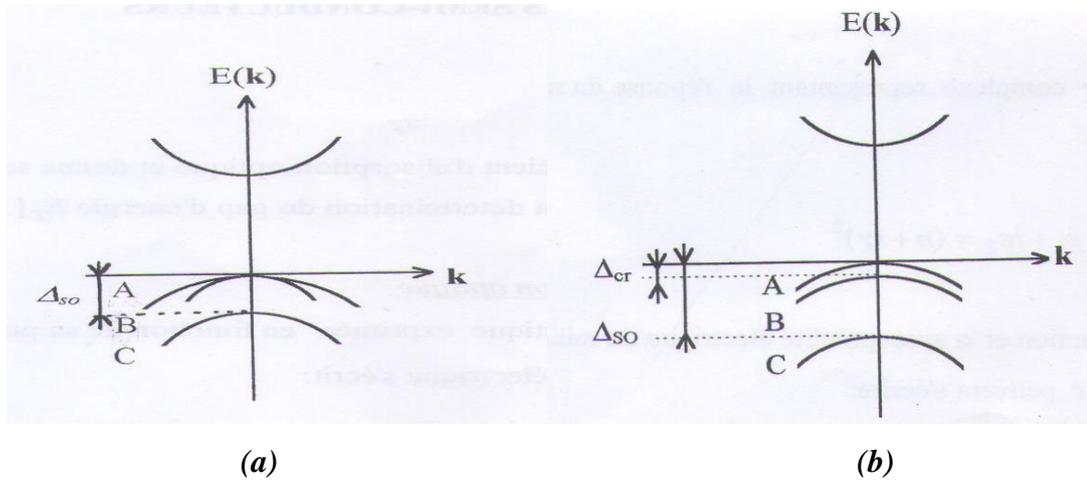


Figure I.4 : Structure des bandes d'énergie des composés II-VI [2, 17] :  
 a) Sphalérite      b) Wurtzite

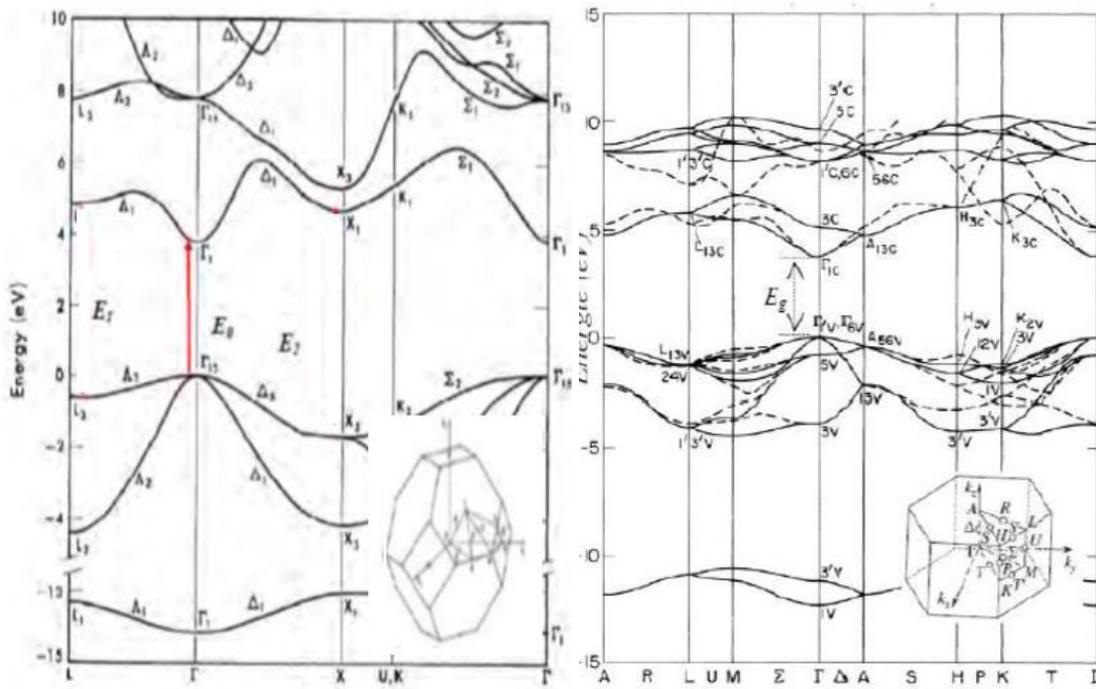


Figure I.5 : Structure de bandes de ZnS [19] :  
 (a) Sphalérite      b) Wurtzite

## I.5 Propriétés électriques de sulfure de zinc

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stœchiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ... donne un comportement de type n.

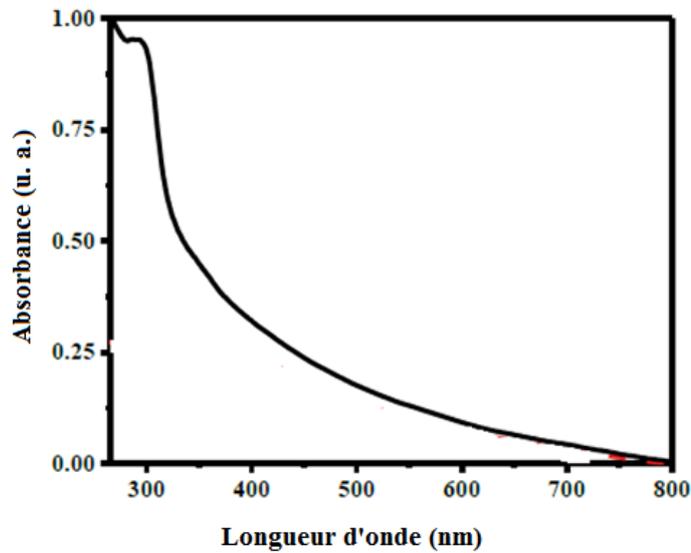
La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

Le ZnS non dopé a une résistivité très élevée (~70000  $\Omega$  cm). Olsen et al [20] ont trouvé une résistivité plus faible que 0.64  $\Omega$  cm, en couches minces. La mobilité des électrons est supérieure à 750  $\text{cm}^2/\text{V s}$  et la mobilité des trous est considérablement inférieure à 10  $\text{cm}^2/\text{V s}$ . Le ZnS peut être dopé soit par un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In [20, 21].

## I.6 Propriétés optiques de sulfure de zinc

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct dont il varie entre 3.6 et 3.9 eV pour les deux structures cubique et hexagonale [22] (Figure I.6). Le sulfure de zinc est devenu le matériau semi-conducteur prédominant. Il est caractérisé par un gap élevé permettant une transmission maximale de l'énergie solaire incidente, couvrant une gamme s'étalant de 350 jusqu'à 1400 nm, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents dans le visible et l'infrarouge. Son indice de réfraction varie suivant la structure évoquée. Pour une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$ , l'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 2.198 et 2.219 pour la structure cubique et entre 2.22 à 2.32 pour la structure hexagonale [23]. Les pertes de transmission dans le ZnS sont principalement dues à la diffusion du rayonnement, qui dépend de la longueur d'onde, de l'homogénéité, de la permittivité diélectrique de la matrice et des impuretés [24].

Le sulfure de zinc est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nanocristaux colloïdaux. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation est importante, ce qui confère aux nanocristaux présentant une photo-stabilité. Le ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque [25].



*Figure I.6 : Spectre d'absorption des nanoparticules de ZnS [26].*

## I.7 Intérêt technologique du ZnS

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des applications dans le domaine de l'électronique, de la piézo-électrique et de l'optoélectronique. La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces de ZnS a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration, la protection des surfaces et surtout pour la fabrication des cellules solaires.

## Références

- [1] Fouzia Zehani, Thèse de Magister, Université de Constantine I (1997).
- [2] P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykeritch, ''*Electronique des semi-conducteurs*'', ED. Mr. Moscou (1978).
- [3] Hanane Zaioune, Mémoire de Magister, Université de Jijel (2012).
- [4] A. Abounadi, M. Di Blasion, D. Bouchara, J. Calas, M. Averons, O. Briot, N. Briot, T. Cloitre, R. L. Aulomband, B. Gil, Phys. Rev B. 50 (1994) 11678.
- [5] A. M. Ledger, Appl. Opt. 18 (1979) 2979.
- [6] S. Yamaga, A. Yoshokawa, H. Kasain, Cryst. Growth. 86 (1998) 250.
- [7] I. C. Ndukwe, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells. 40 (1996) 123.
- [8] T. E. Varitimos, R.W. Tustison, Thin. Solid. Films. 151 (1987) 27.
- [9] J. Vidal, O. De Melo, O. Vigil, N. Lopez, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, Thin Solid. Films. 419 (2002) 118.
- [10] K. Manzor, S. R. Vadera, N. Kumar, T. R. N. Kutty, Mater. Chem. Phys. 82 (2003) 718.
- [11] J. A. Ruffner, M. D. Hilmel, V. Mizrahi, G. I. Stegeman, Gibson, Appl. Opt. 28 (1989) 5209.
- [12] G. C. Puente, O. Vigil, M. O. Lopez, A.M. Acevedo, J. Vidal, M.L.A. Aguilera, Thin. Solid. Films. 378 (2000) 361.
- [13] Djelloul Abdelkader, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf –Oran (2017).
- [14] D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P. Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam. J. Chandrasekaran, P. Maadeswaran, J. Optoelectron. Biomed. Mater. 1 (2009) 42.
- [15] [http://ressources.univ-emans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/licence/lecture\\_2/lec2.html](http://ressources.univ-emans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/06/licence/lecture_2/lec2.html)
- [16] <http://mon.ftp.a.moi.chez-alice.fr/Ecole/LSM3/Chimie/Chimie4.pdf>
- [17] A. S. Povarennykh, ''*Crystal Chemical Classification of Materials*'', Ed. New-York-London (1972).
- [18] C. Kittel, ''*Théorie quantique du solide*'', Ed. Dunod (1967).
- [19] [https://www.researchgate.net/figure/Band-structure-of-ZnS-for-the-two-different-crystal-structures-zincblende-left-panel\\_fig1\\_321438455](https://www.researchgate.net/figure/Band-structure-of-ZnS-for-the-two-different-crystal-structures-zincblende-left-panel_fig1_321438455)
- [20] L. C. Olsen, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 528.
- [21] R. G. Kaufman, P. Dowbor, J. Appl. Phys. 10 (1974) 4487.

- [22] E. Bacaksiz, O. Görür, M. Tomakin, E. Yanmaz, M. Altunbaş, Mater. Lett. 61 (2007) 5239.
- [23] L. A. Xue, R. Raj, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 441.
- [24] E. V. Yashina, Inorg. Mater. 39 (2003) 663.
- [25] Elsa Cassette, Thèse de Doctorat, Université Paris VI (2012).
- [26] Sobia Dilpazir, Muhammad Siddiq, Azhar Iqbal, Kenkyu Journal of Nanotechnology and Nanoscience. 1 (2015) 34.

## II.1 Introduction

Les propriétés des matériaux à l'échelle atomique et moléculaire, diffèrent significativement de celles à l'échelle macroscopique et sont à l'origine du développement de ce qu'il est convenu d'appeler les nanosciences, au croisement de la physique, de la chimie et même de la biologie. La réelle prise de conscience des possibilités offertes par cette échelle de taille, on la doit à Richard Feynman en 1959 qui a lancé le défi à la communauté scientifique d'aller au cœur de la matière pour la transformer, molécule par molécule, atome par atome dans sa célèbre conférence intitulée « *There is Plenty of Room at the Bottom* » (Il y a plein de place en bas) [1]. Bien que la notion de matériaux nanocristallins date des années 80 quand Gleiter et Turnbull ont proposé de façon indépendant d'étudier des matériaux ayant des densités de défauts ou des joints de grains très élevées [2]. En 1984, le terme matériaux nanocristallins ou nanomatériaux apparaît pour la première fois lors d'un congrès pour désigner les matériaux produits avec des grains de taille inférieure à 100 nm. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les diélectriques, les semi-conducteur, les céramiques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbonés,...

Les nanomatériaux ont reçu plusieurs appellations : nanocristaux, nanocristallites, clusters, nanophases, nanoparticules, nanopoudres, nano-objet, poudre ultrafine.... Ils sont donc des solides dans lesquels un paramètre au moins (dimension, taille des grains) varie sur une échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm). Les dimensions recherchées dans les matériaux nanomatériaux sont en général, inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative [3].

Les nanomatériaux à propriétés optiques accordables, particulièrement les nanocristaux semi-conducteurs, constituent une classe de matériaux privilégiés sur lesquels mise beaucoup la révolution photonique. Vu leurs application potentielles comme filtres optiques, photocatalyseurs et les cellules photovoltaïques [4, 5].

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En particulier, les nanocristaux qui manifestent un changement important de leurs propriétés physico-chimiques lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules. Ils se situent donc entre les molécules et les cristaux massifs. Ils tiennent des cristaux massifs leur structure atomique et des molécules les effets quantiques dus à leurs faibles dimensions. Cette particularité a ouvert la voie à l'étude des nanocristaux en vue de

nombreuses applications technologiques notamment en optoélectronique et en microélectronique [6, 7].

En particulier, les nanocristaux de semi-conducteurs qui ont la propriété remarquable de posséder des niveaux d'énergie discrets comme ceux d'un atome individuel, bien qu'elles soient constituées de plusieurs dizaines de milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin. Leurs propriétés électroniques et notamment leurs propriétés optiques, sont dominées par des effets du confinement quantique et dépendent de façon cruciale de leur taille.

La théorie de l'effet du confinement quantique prévoit que les quasi-particules telles que les excitons contenus dans ces nanocristaux présentent des niveaux d'énergie quantifiés. Ceci se manifeste de manière remarquable par des spectres d'émission et d'absorption discrets, dépendant directement de la taille des cristallites [8-12].

## II.2 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés selon différents critères : la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté les classifications retrouvées dans les références suivantes :

### II.2.1 Celle de Siegel [13]

#### 1. *Matériaux 0D* : (Amas d'atomes ou nanoparticules)

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ  $10^6$  atomes.

#### 2. *Matériaux 1D et 2D* : (Films minces et multicouches)

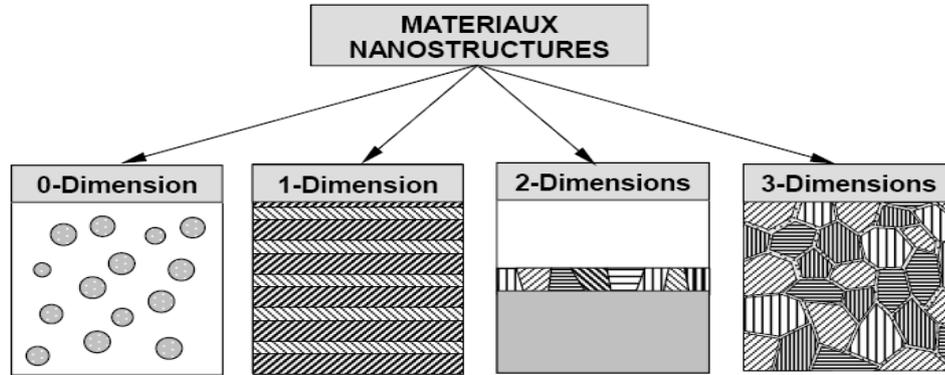
Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (une dimension) ou polycristallin (deux dimensions).

#### 3. *Matériaux 3D* : (Matériaux nanophasés)

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans lesquelles deux familles d'atomes peuvent

être définies : les atomes appartenant aux grains cristallisés et les atomes appartenant aux interfaces et présentant des distributions de voisinages.

La figure II.1 illustre ces quatre géométries.



**Figure II.1** : Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité [14] :

*0-Dimension* : clusters d'atomes.

*1-Dimension* : multicouches monocristallines.

*2-Dimensions* : films minces polycristallins.

*3-Dimensions* : matériaux nanophasés.

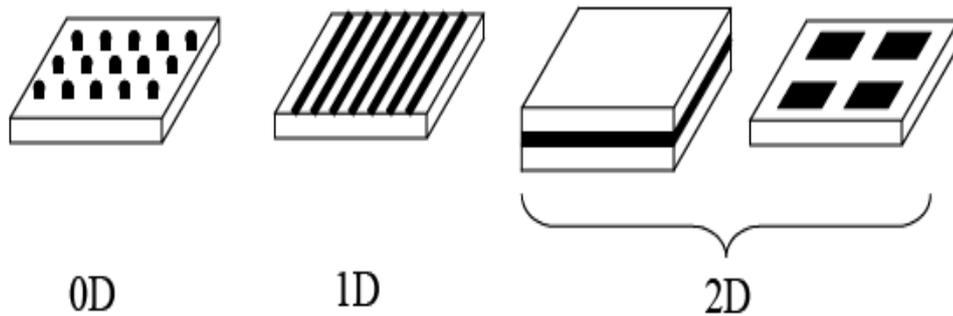
## II.2.2 Celle de Gouget et Carrière [15]

**1. Matériaux 0D** : Les nanoparticules ou particules ultrafines sont confinés au domaine nanométrique dans les trois dimensions.

- L'appellation « nanoparticules » est plutôt réservée aux particules manufacturées et destinées à des usages industriels, que ce soit des nanoparticules connues et produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane ou la silice (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules) ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes, les nanocristaux ou boîtes quantiques (quantum dots).
- L'appellation « particules ultrafines » se réfère d'avantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcan et anciennes dans le monde du travail, comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (sous-produits de procédés mécaniques, thermiques : fumées de soudage, émissions diesel...) [16].

**2. Matériaux 1D :** Les nanotubes possèdent deux dimensions nanométriques et peuvent être considérés comme des fibres si leur longueur est au moins trois fois supérieure à leur diamètre.

**3. Matériaux 2D :** Les recouvrements de surface, les films minces et les interfaces ont une seule de leurs dimensions qui soit nanométrique, on les appelle parfois puits quantiques. La figure II.2 montre ces trois géométries.



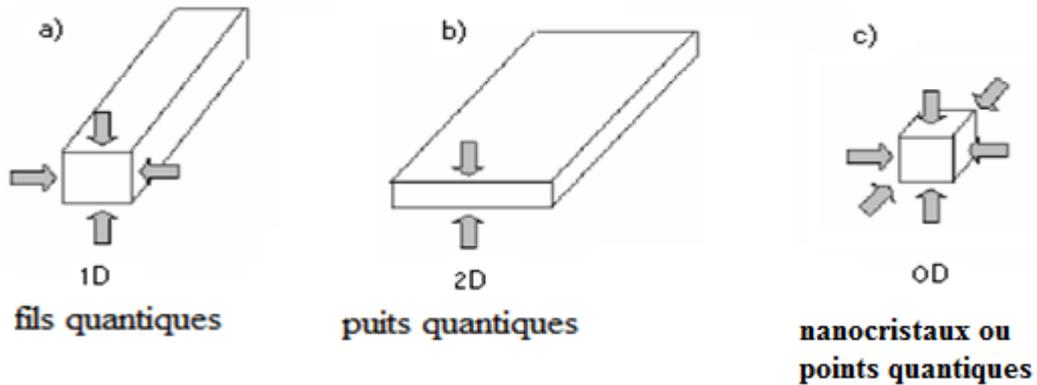
**Figure II.2 :** Classification des nanomatériaux selon la dimension du confinement qu'elles induisent (0D, 1D, 2D). Des efforts importants sont faits pour que les parties actives de ses structures (parties noires) aient des dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres dans les directions de confinement [17].

### II.2.3 Celle de Ricard [18]

**1. Matériaux 0D :** les électrons sont confinés dans une région étroite dans les trois directions de l'espace ; c'est le cas des nanocristaux ou points quantiques (Figure II.3. (c)).

**2. Matériaux 1D :** ils sont associés au système dont le confinement est dans deux dimensions, appelée fils quantiques ; c'est le cas des nanotubes (Figure II.3 (a)).

**3. Matériaux 2D :** ils sont associés au système dont le mouvement des électrons est confiné dans une dimension mais reste libre dans les deux autres dimensions, appelée puits quantique; c'est le cas des couches minces (Figure II.3. (b)).



**Figure II.3 :** Illustration des trois systèmes de confinement quantique : (a) les fils quantiques, (b) les puits quantiques, (c) les points quantiques ou les nanocristaux [19].

### II.3 Propriétés électroniques d'un nanocristal semi-conducteur

La caractéristique principale des nanomatériaux est que leurs propriétés électroniques dépendent de leur taille qui induit un effet du confinement quantique. Par exemple, dans un semi-conducteur lorsque la taille devient de l'ordre du nanomètre, un effet du confinement des porteurs apparaît et se traduit par la discrétisation des niveaux d'énergétiques autorisés pour les porteurs de charge (disparition des bandes) et par le changement de la densité d'état en fonction de l'énergie [20-23].

#### II.3.1 Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Pour les semi-conducteurs massifs (3D), on parle de matériau à structure cristalline où l'ensemble des porteurs (excitons) sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace et occupent des bandes d'énergie continues (Figure II.4) [24]. Dans ce cas, la densité d'état varie comme  $\sqrt{E}$  :

$$\rho^{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{2m^{e,h}}{\hbar^2} \right]^{3/2} \sqrt{E - \frac{E_g}{2}}$$

Où  $E_g$  est le gap du semi-conducteur considéré,  $E$  est l'énergie et  $m^{e,h}$  est masse de l'électron (e) ou le trou (h).

Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace permet la réalisation de structures communément appelées nanocristaux qui sont au centre de notre étude [18]. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome (Figure II.4). La densité d'états donc d'un tel système varie comme une série de raies discrètes s'exprime selon [25] :

$$\rho^{0D}(D) = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z} \delta\left(E - \frac{E_g}{2} - E_{k_x}^{e,h} - E_{k_y}^{e,h} - E_{k_z}^{e,h}\right)$$

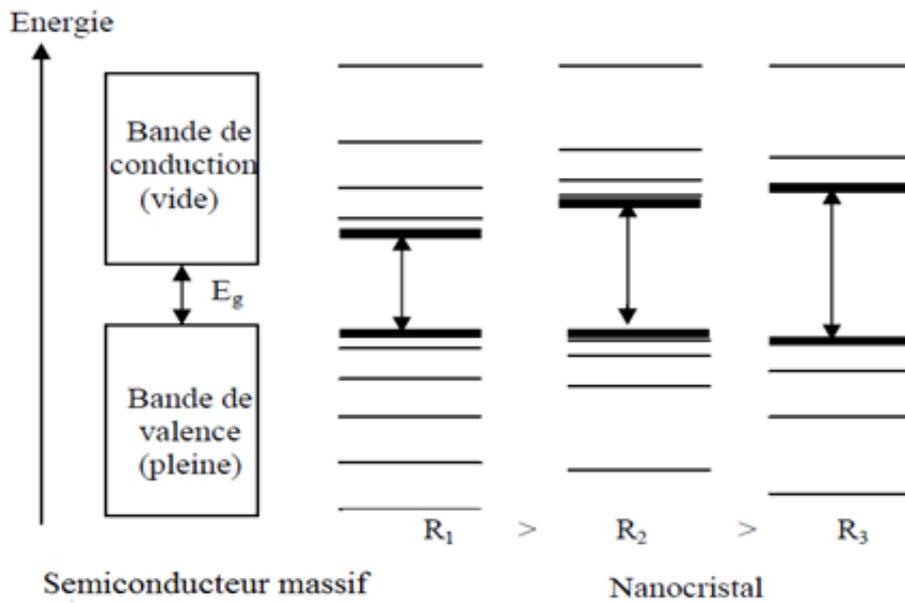
Où  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  sont les composantes du vecteur d'onde  $k$  et  $E_{k_x}^{e,h}$ ,  $E_{k_y}^{e,h}$  et  $E_{k_z}^{e,h}$  est les énergie de l'exciton suivant les trois directions de  $k$ .

Ce confinement quantique tri-dimensionnel modifie fortement la structure électronique et les propriétés optiques des cristallites. Ainsi, la situation cette fois très différente des systèmes 3D, puisque, dans les nanocristaux, l'énergie ne varie plus de manière continue ce qui a valu à l'appellation d'atomes artificiels ou «macro-atomes», par analogie avec les états électroniques des atomes [26].

### II.3.2 Effet du confinement quantique sur la structure électronique des nanocristaux

A l'état massif, la structure électronique d'un semi-conducteur peut être schématisée par une bande de valence (**BV**) pleine, séparée de la bande de conduction (**BC**) vide - par une bande interdite de largeur  $E_g$ . Par excitation laser avec des photons d'énergie  $h\nu \geq E_g$ , on peut transférer un électron de la **BV** à la **BC** et créer une vacance (un trou) dans la **BV**.

Dans un nanocristal de semi-conducteur, les bandes d'énergies se séparent en niveaux discrets, du fait du nombre fini d'atomes, par ailleurs, un nanocristal peut être considéré comme un puits de potentiel de taille nanométrique où sont confinés les électrons. La théorie prévoit d'abord un élargissement de la largeur du gap puis l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence : c'est le confinement quantique. Les niveaux d'énergie du nanocristal deviennent ainsi représentables, comme pour les molécules, en terme d'orbitales occupées et vides [8, 27-30]. Le confinement quantique entraîne donc une augmentation du gap lorsque  $R$  diminue d'autant plus marquée que  $R$  est faible (variation en  $1/R^2$ ) (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Evolution de la structure électronique entre le semi-conducteur massif et des nanocristaux de taille décroissante [31].

### II.3.3 Régimes du confinement

Si l'on considère maintenant une paire électron-trou dans un nanocristal de rayon  $R$ , il faut prendre en compte de l'interaction coulombienne entre les deux porteurs, en plus des effets de confinement. L'énergie d'interaction coulombienne est une grandeur qui varie comme l'inverse du rayon de Bohr de l'exciton ( $1/a_B$ ) et l'énergie du confinement varie comme l'inverse du rayon au carré ( $1/R^2$ ). L'intensité de ces deux effets évolue donc différemment avec la taille  $R$  du nanocristal.

Les trois régimes du confinement possibles sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  de nanocristal et du rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  (Figure II.5) [32-34].

#### 1. Le confinement faible ( $R \gg a_B$ )

Dans ce cas, le rayon des nanocristaux  $R$  est supérieur au rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$ , le terme d'interaction coulombienne est dominant devant l'énergie de confinement et pour de grandes valeurs de  $R$ , on parle du confinement faible (Figure II.5).

L'énergie fondamentale d'un nanocristal en régime du confinement faible est décrite par la relation :

$$E_1 = E_g - E_B + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}$$

Où  $M = m_e^* + m_h^*$  est la masse totale,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  et  $E_B$  sont, respectivement, la masse effective de l'électron, la masse effective du trou et l'énergie de liaison de l'exciton.

### 2. Le confinement intermédiaire ( $R \sim a_B$ )

Lorsque le rayon de Bohr est de l'ordre de celui du nanocristal, et puisque la masse effective du trou est en général plus grande que celle de l'électron, le mouvement de l'électron est alors seul quantifié et le trou interagit avec l'électron dans le potentiel coulombien (Figure II.5). L'énergie de la première transition est donnée par :

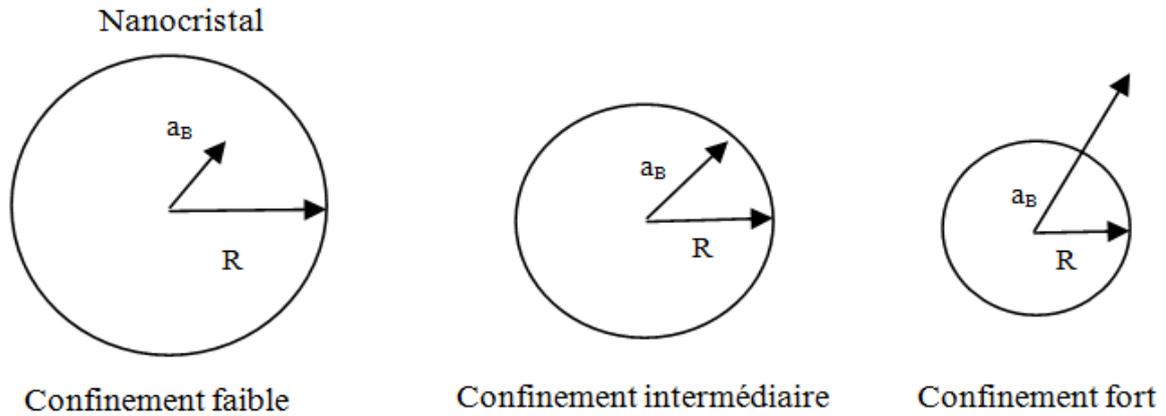
$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} = E_g + \frac{\hbar^2}{8\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

### 3. Le confinement fort ( $R \ll a_B$ )

Dans ce cas l'énergie cinétique individuelle de l'exciton est alors beaucoup plus importante que l'énergie potentielle d'interaction coulombienne (Figure II.5). L'exciton n'a pas assez de place pour se former. L'électron et le trou ne sont pas couplés, ils évoluent alors séparément dans un milieu très confiné. L'énergie fondamentale est donnée par la formule :

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} + 0,248E_R$$

Où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $E_g$  et  $E_R$  sont, respectivement, le gap de semi-conducteur massif et l'énergie de Rydberg de l'exciton pour le semi-conducteur massif et  $\epsilon$  est la constante diélectrique du matériau ( $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ ),  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide et  $\epsilon_r$  la constante diélectrique relative.

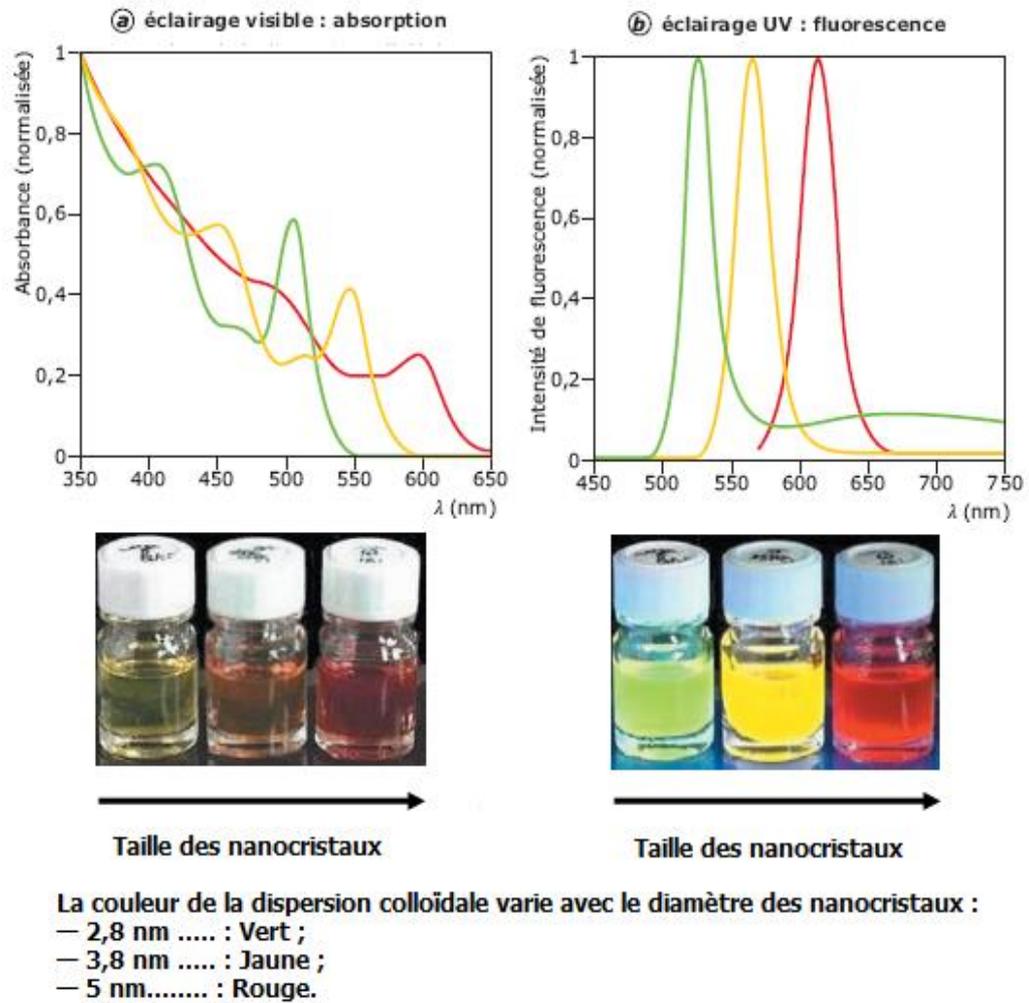


*Figure II.5 : Les trois régimes du confinement possibles pour un nanocrystal.*

## II.4 Propriétés optiques d'un nanocrystal semi-conducteur

La petite taille des nanocristaux leur confère de nombreuses propriétés optiques remarquables. La plus connue est la modification des spectres d'absorption ou d'émission selon la taille des nanocristaux et donc de leur gap. Il se trouve que dans les nanocristaux semi-conducteurs, Comme nous l'avons vu précédemment, les bandes de valence et de conduction se séparent en niveaux discrets. En conséquence, les transitions optiques continues entre les bandes électroniques deviennent discrètes et le seuil d'absorption ou d'émission est décalée vers les hautes énergies (les courtes longueurs d'onde), de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [35, 36]. Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [37]. Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles). La discrétisation des niveaux énergétiques explique la présence de pics d'absorption bien définis sur le spectre.

Par exemple, dans le cas des nanocristaux semi-conducteurs, la figure II.6 représente les spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux de CdSe ( $a_B = 5.3$  nm) [20] avec des tailles variables ( $R < a_B$ ). Cette figure montre que le seuil d'absorption et d'émission des nanocristaux s'est déplacé vers les courtes longueurs d'onde : déplacement vers le vert lorsque la taille des particules diminue [26, 38].



**Figure II.6 :** Absorption (a) et fluorescence (b) à température ambiante de dispersions colloïdales des nanocristaux de CdSe [38].

## Références

- [1] José Cohelho, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay (2004).
- [2] Octavio Dominguz Espinos, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay (1996).
- [3] Moussa Grafoute, Thèse de Doctorat, Université de Maine (2004).
- [4] R. Thielsch, T. Böhme, H. Böttcher, Phys. Stat. Sol. (a) 155 (1996) 157.
- [6] J. Zarzycki, ‘*Les verres et l'état vitreux*’, Ed. Masson. Paris, New York. (1982).
- [7] Todd Steiner, “*Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*”, Artech House, Inc. (2004).
- [8] A. L. Rogach, Mat. Science. Engineering B. 69-70(2000) 453.
- [9] A. I. Ekimov, Physica Scripta. T39 (1991) 217.
- [10] A. I. Ekimov, A. A. Onushenko, Fiz. Tekh. Poluprovodn.16 (1987) 1215.
- [11] A. I. Ekimov, A. L. EfrOs, A. A. Onushchenko, Sol. Stat. Comm. 56 (1985) 921.
- [12] Al. L. Efros, A. L. Efros, Sov. Phys. Semicond. 16 (1982) 772.
- [13] R. W. Siegel, Encyl. Appl. Phys. 11, ed L. G. Trigg (Weinheim: VCH), 173-200 (1994).
- [14] R. W. Siegel, Nanostructured. Materials. 3, p. 1 (1993).
- [15] Barbara Gouget et Marie Carrière, “*Nanomatériaux et risques humains au poste de travail*” SL 6 410-2.
- [16] “*Dossier Nanomatériaux*”, L’Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)– Juin (2009).
- [17] R. Bachelet, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2006).
- [18] D. Ricard, Laboratoire D’optique Quantique, École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France.
- [19] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J. M. Garcia, P. M. Petroff, Cond. Mat. 990433, V2 (1999).
- [20] S. Carayon, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier Grenoble 1 (2005).
- [21] P. Lavallard, J. Crys. Growth. 184-195 (1998) 352.
- [22] A. Olkhovets, R. C. Hsu, A. Lipovskii, F. W. Wise, Phys. Rev. Letter. 81(1998) 3539.
- [23] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Annu. Rev. Phys. Chem. 41(1990) 477.
- [24] Charles Kittel, “*Physique de l'état solide*”, Ed. Dunod (1998).
- [25] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, Adv. Phys. 38 (1989) 89.
- [26] F. Chandezon et C. Reynaud, ‘*Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme*’, CLEFS CEA, 52 (2005).

- [27] X. Peng, L. Manna, W. Tang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, Nature. 404(6773) (2000) 59.
- [28] C. G. Van de Walle, Physica B. 899 (2001) 308.
- [29] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, W. F. Hsieh, Chem. Phys. Lett. 409 (2005) 208.
- [30] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B.N. Dev, D. D. Sarma, J. Mater. Chem. 14(2004) 661.
- [31] Carole Pages, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier U.F.R. P.C.A (2007).
- [32] K. Edamatsu, K. Hisakawa, T. Itoh, Phys. Rev B. 59 (1999) 15870.
- [33] C. Pollock, J. Lum. 35(1986) 65.
- [34] J. R. McBride, T. C. Kippeny, S. J Pennycook, S. J. Rosenthal. Nano Lett. 4 (2004) 1279.
- [35] D. J. Norris and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B 53 (1996) 16338.
- [36] E. A. Meulenkamp, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5566.
- [37] M. A. Chamarow, V. Voliotis, R. Grousseau, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J. P. Boilot, R. Cases, J. Crys.Growth.159 (1996) 853.
- [38] F. Chandezon et P. Reiss, “*Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents*”, NM 2030 10- (2004).

### III.1 Introduction

Aujourd'hui, il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de matériaux, et parmi elles, la voie **sol-gel**. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrivit dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était déjà né, mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilisait pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol gel a été déposé en 1939. Certains datent l'ère moderne sur les sol-gel par la première conférence internationale sur les verres et céramiques vitreuses organisée en 1981 par les professeurs Gottardi, Scholze et Zarzycki [1].

Dans les années 80, le procédé sol gel a été développé et largement utilisé pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans les domaines de l'optique, de l'électronique et des biomatériaux [1, 2].

Le procédé sol-gel s'effectue dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où leur originalité. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques possédant des propriétés inédites à partir de précurseurs en solution. C'est dans la réalisation de dépôt en couches minces et des poudres qu'ils trouvent leur principale application.

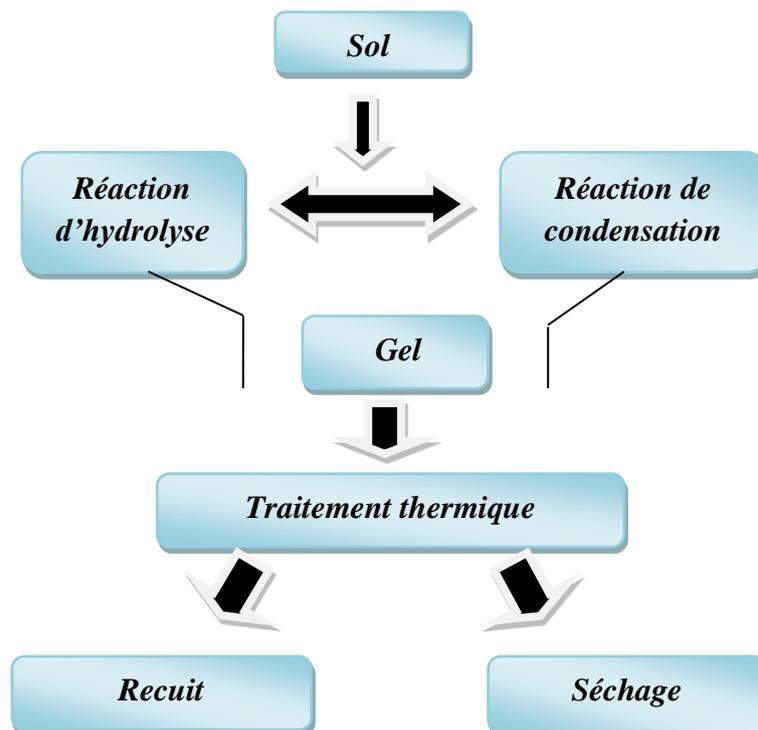
### III.2 Description de la méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide non déformable. Le temps nécessaire au sol pour se transformer en gel est appelé temps de gel (ou point de gel).

Le procédé sol-gel permet de produire de nombreux types de matériaux à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques ou de sels métalliques en solution aqueuse (solutions colloïdales). Elle est basée sur des réactions de polymérisation inorganiques. Le principe de base du procédé sol-gel est le suivant : une solution stable (le

sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [3, 4].

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel ensuite un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une cristallisation d'un matériau de bonne qualité. Le schéma de la figure III.1 représente l'idée de base de ce procédé.



*Figure III.1 : L'idée de base de procédé sol-gel*

### III.2.1 Réactions chimiques prédominantes

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule :  $M(OR)_n$  ou  $M$  : est un métal de valence  $n$  et  $R$  une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$  auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat [5, 6].

### III.2.1.1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par le solvant comme l'eau grâce aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  par ligand  $-OR$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool ( $R-OH$ ) comme le montre la réaction chimique suivante [5, 6] :



La solution ainsi obtenue est appelée sol.

### III.2.1.2 Réaction de condensation

Les groupements ( $HO-M(-OR)_{n-1}$ ) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (Equation 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde  $M(-OR)$  en donnant une molécule d'alcool (Equation 3) entraînant ainsi la réaction des ponts  $M-O-M$  ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal  $M$ . Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

Ce processus est réagi par les réactions suivantes à température ambiante [7, 8] :



## III.2.2 Traitement thermique

Un traitement thermique est nécessaire pour obtenir le matériau souhaité car les propriétés physiques en dépendent, il s'effectue en deux étapes à savoir le séchage et le recuit.

### III.2.2.1 Séchage de gel

Le séchage de gel est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants. C'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel

se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.
- **Aérogel** : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

### III.2.2.2 Le recuit

Le recuit des matériaux élaborés a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le gel.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage et recuit du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (Figure III.2).

## III.2.3 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

### III.2.3.1 Avantages du procédé sol-gel

- ✓ Faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ✓ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massif.
- ✓ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

### III.2.3.2 Inconvénients du procédé sol gel

- ✓ Cout des précurseurs alcoxydes élevés.
- ✓ Maitrise délicate du procède et temps de processus longs.
- ✓ Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premiers couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

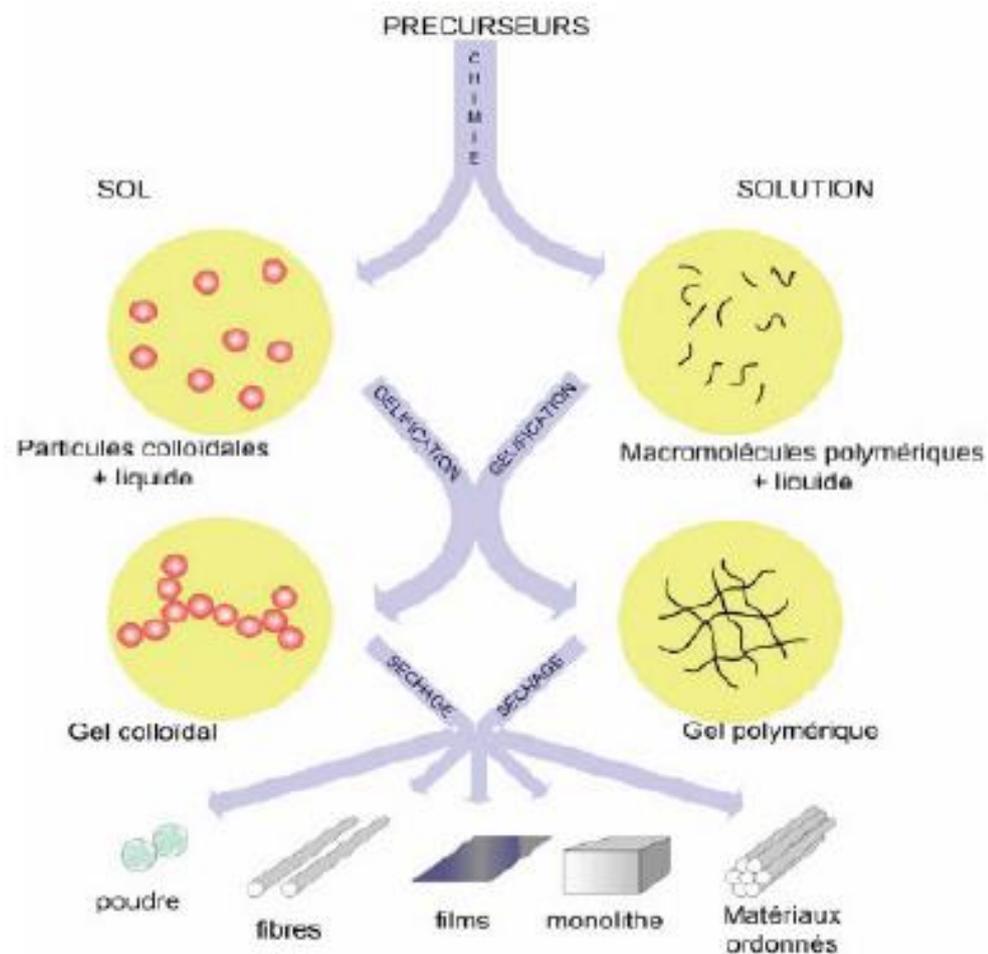


Figure III.2 : Procède sol-gel et ses produits.

### III.3 Elaboration des poudres de ZnS pur

L'élaboration d'une poudre est une étape très importante et délicate, elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui résultent à la formation de ZnS en poudres. Les méthodes utilisées imposent la préparation d'une solution dite gel, à la sécher, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la poudre et former le ZnS.

#### III.3.1 Préparation des solutions

Les poudres sont élaborées en milieu liquide par la voie sol-gel. Au cours de ce travail, nous avons élaboré des poudres pures de ZnS. Nous limiterons donc à la description de ces solutions. Pour synthétiser ces matériaux par le procédé sol-gel, nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

1. Un précurseur (source de Zn), qui est l'acétate de zinc dihydraté.
2. Un précurseur source de S, qui est la thiourée.
3. L'acide oxalique est utilisé pour stabiliser les précurseurs précédents.
4. L'eau : elle occupe le plus grand volume.

Les propriétés physiques des produits chimiques utilisés sont regroupées dans le tableau III.1.

*Tableau III.1 : Propriété physiques des produits chimiques utilisés.*

<i>Produit chimique</i>	<i>Masse molaire (g/ mol)</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Densité</i>
Acétate de zinc dihydraté	219.5	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	1.735
Thiourée	76.12	$CH_4N_2S$	1.405
Acide oxalique dihydraté	126.07	$C_2H_2O_4.2H_2O$	1.653
Eau	18	$H_2O$	1

Pour élaborer les poudres de ZnS pur, on a préparé trois solutions différentes. Chaque solution permet d'obtenir 2 g de la poudre de ZnS pur.

Pour la première solution, on dissout 4.5 g de l'acétate de zinc dihydraté et 1.56 g de la thiourée dans 50 mL d'eau. Ces deux quantités sont équivalentes à une mole de l'acétate de zinc dihydraté et une mole de la thiourée. Cette solution est nommée 1:1. Ensuite, on ajoute 5.2 g de l'acide oxalique équivalente à une proportion molaire  $n_{\text{acide}}/n_{\text{acétate}}=1$  et

$n_{\text{acide}}/n_{\text{thiourée}}=1$ , pour augmenter la solubilité de l'acétate de zinc dihydraté et la thiourée dans l'eau.

Alors que pour la deuxième solution 1:2, on dissout dans 50 mL d'eau, une mole de l'acétate de zinc dihydraté et deux moles de la thiourée. Les masses équivalentes utilisées sont : 4.5 g de l'acétate de zinc dihydraté, 3.12 g de la thiourée et 7.8 g de l'acide oxalique.

Cependant pour la troisième solution 1:3, on dissout dans 50 mL d'eau une mole de l'acétate de zinc dihydraté et trois moles de la thiourée. Les masses équivalentes utilisées sont : 4.5 g de l'acétate de zinc dihydraté, 4.68 g de la thiourée et 10.4 g de l'acide oxalique.

Les solutions ont été soumises à une agitation magnétique à la température ambiante pendant 24 heures. Pendant l'agitation, les béchers sont couverts pour éviter toute sorte de contamination. On obtient à la fin des solutions de couleur transparente et homogène.

Le tableau III.2 regroupe les masses de l'acétate de zinc dihydraté, la thiourée et l'acide oxalique utilisés.

**Tableau III.2 : Masses des produits chimiques utilisés.**

<i>Solution</i>	<i>1:1</i>	<i>1:2</i>	<i>1:3</i>
Acétate de zinc dihydraté (g)	4.5	4.5	4.5
Thiourée (g)	1.56	3.12	4.68
Acide oxalique dihydraté (g)	5.2	7.8	10.4

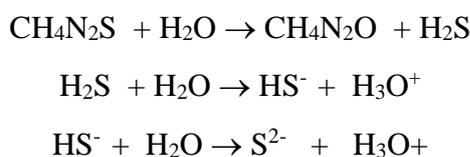
### III.3.2 Mécanismes réactionnels

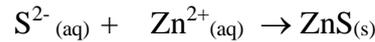
Les réactions chimiques sont complexes, elles sont de type nucléophile, et elles se déclenchent quand les précurseurs sont mis en présence de solvant.

L'acétate de zinc se décompose en monoacétate de zinc, ce dernier est un composé intermédiaire. La réaction d'hydrolyse d'acétate de zinc est donnée par :



La réaction d'hydrolyse de la thiourée est donnée par :





### III.3.3 Traitement thermique des poudres élaborées

Les solutions préparées de ZnS pur ont été séchées sur une plaque chauffante à 100 °C pendant une durée de 10 heures. Cependant, le recuit des poudres obtenues après séchage, a été réalisé dans un four modèle Linn High Therm à 300 °C pendant 5 h dans des creusets en porcelaine supportant des températures élevées.

## III.4 Méthodes de caractérisation utilisées

### III.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données de plusieurs composés répertoriés (JCPDF). Aussi, elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Lorsqu'un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline, il peut y avoir un phénomène de diffraction selon la condition de Bragg (Figure III.3) :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où :

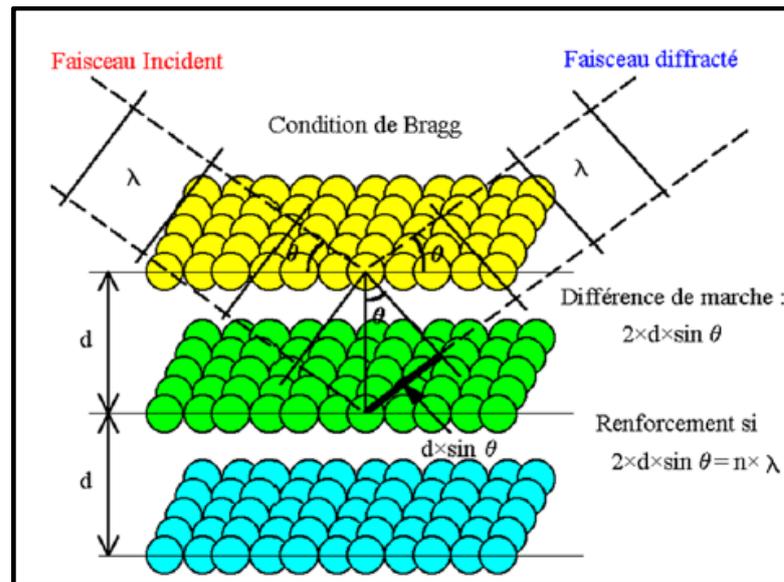
$d_{hkl}$  représente la distance interréticulaire du réseau cristallin.

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\theta$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$ .



**Figure III.3 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre XPert MPD. Dans ce type de diffractomètre, la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation. Le détecteur donc tourne avec un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans ( $hkl$ ) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du diffractogramme avec les différents pics de diffraction.

#### III.4.1.1 Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites de différents échantillons a été estimée à partir de la relation de Scherrer [9, 10] :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\Delta(\text{rad}) \times \cos \theta} = \frac{0,9 \times 1,5406 \times 180}{\Delta(^{\circ}) \times \pi \times \cos \theta}$$

$$\Rightarrow D(\text{nm}) = \frac{7,944}{\Delta(^{\circ}) \times \cos \theta}$$

Où :  $D$  est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\Delta$  est la largeur à mi-hauteur de pic de diffraction (FWHM).

#### III.4.1.2 Calcul de paramètre de maille $a$

La valeur du paramètre  $a$  de ZnS est calculée à partir des diffractogrammes RX, en utilisant la condition de Bragg et la distance interréticulaire du système cubique suivant la relation suivante [10] :

$$a (\text{\AA}) = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} = \frac{1.5406 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

#### III.4.1.3 Décalage de la position du pic de diffraction

Les contraintes sont les forces internes à la matière. Généralement, une contrainte à laquelle est soumis n'importe quel matériau représente les contraintes intrinsèques dues aux impuretés et défauts dans le cristal. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , et donc décaler la position des pics de diffraction. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon.

La comparaison de la valeur obtenue de la position du pic avec la valeur théorique de la fiche JCPDS, donne les informations sur le type de contrainte (extensive ou compressive) agissant sur la maille (Figure III.4). Nous rappelons que lorsque  $2\theta$  diminue, la maille est dans un état d'extension. Dans le cas contraire, la maille est dans un état de compression [11].

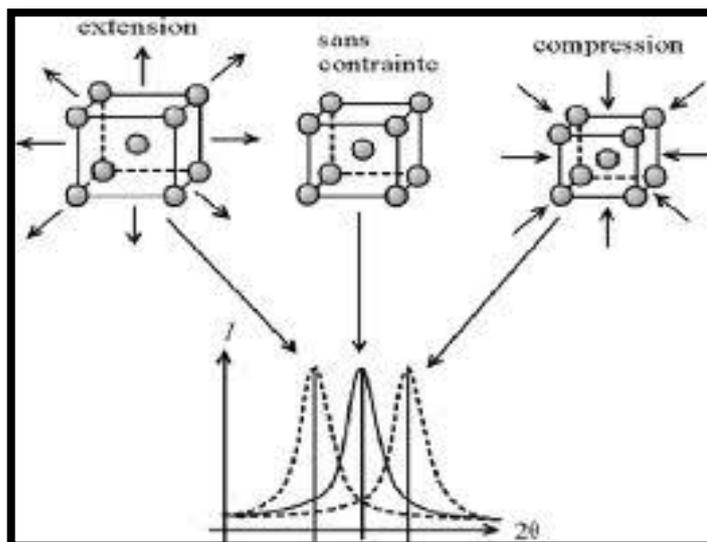


Figure III.4 : Ecart sur la position du pic dû à une contrainte [11].

### III.4.2 Spectrophotométrie UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.5. Nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de l'absorbance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et dont la gamme spectrale (200-600 nm). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite.

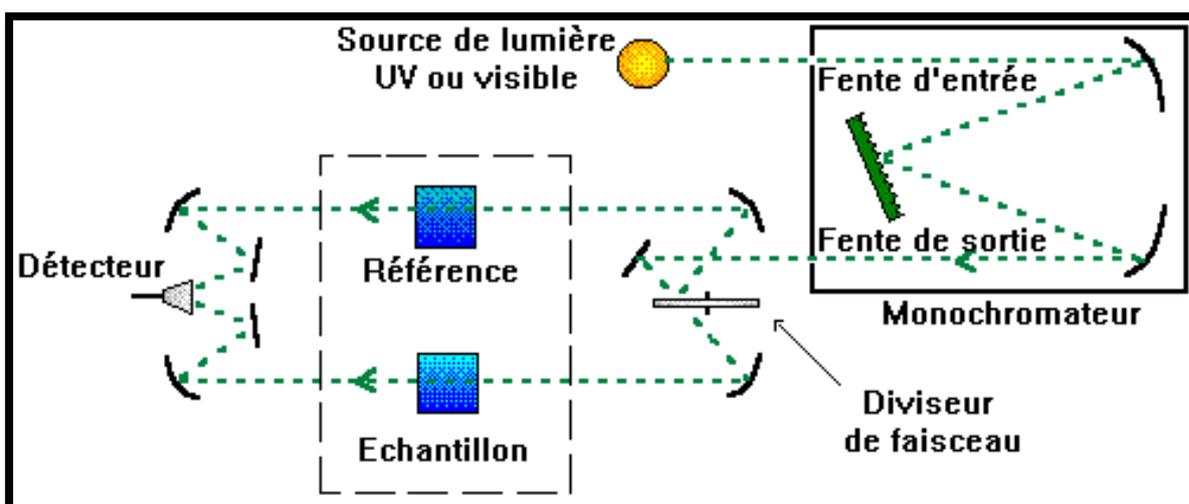


Figure III.5 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Vis.

## Références

- [1] F. Collignon, “*Cahier technologique sol-gel*”, Centre de Ressources Technologique en Chimie (CERTEHC) (2008)
- [2] Lisa Klein, Mario Aparicio and Andrei Jitianu, “*Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing, Characterization and Applications*”, Second Edition, Kluwer Academic Publishers (2005)
- [3] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “*Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*”, Academic Press (1990).
- [4] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “*Sol - Gel Science*”, Academic Press, New York (1990).
- [5] M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. 15 (1845) 319.
- [6] C. B. Hurd, Chem. Rev. 22 (1938) 403.
- [7] Arab Louiza, Thèse de Doctorat, Université de constantine 1(2012)
- [8] Guendouz Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Jijel (2019).
- [9] Fouzia Zehani, Hanane Zaioune, Acta. Phys. Pol. A. 123 (2013) 312-313.
- [10] B. D. Cullity, “*Elements of X-ray diffraction*”, 2<sup>ème</sup> Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [11] « *Diffraction des rayons X* », <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx5.html>

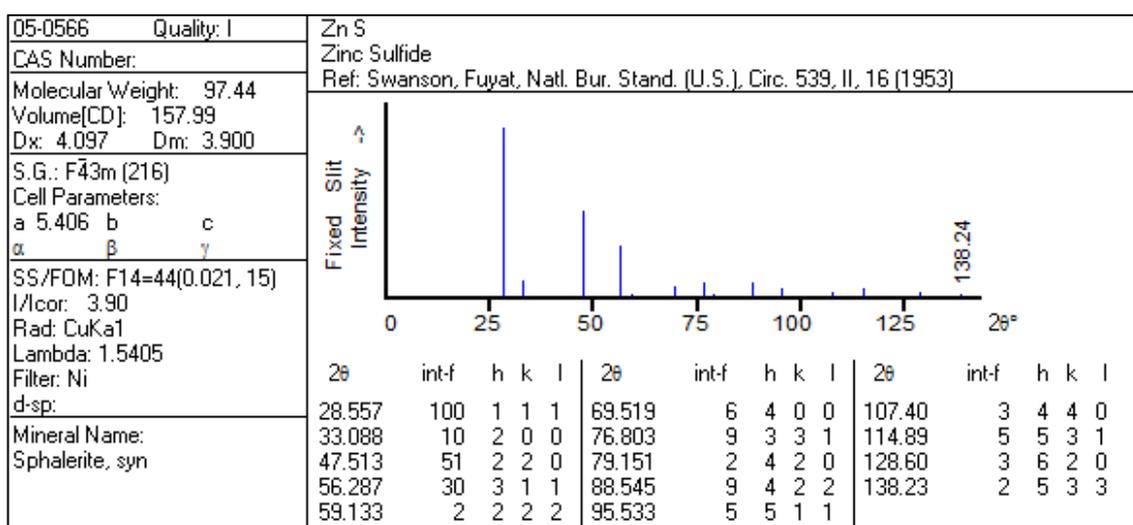
### IV.1 Diffraction des rayons X des poudres de ZnS

Cette étude a pour but de déterminer la structure cristalline des poudres élaborées, de confirmer la formation de la phase cristalline et d'évaluer la taille des cristallites.

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification de la structure d'un matériau est effectuée par une comparaison des diffractogrammes obtenus avec les données d'une base nommée JCPDS (Joint Comite Powder Diffraction Standard).

Les diffractogrammes ont été enregistrés par un diffractomètre XPert MPD du laboratoire de cristallographie de l'université des frères Mentouri Constantine 1, en utilisant la source des rayons X de l'anticathode du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

Le diagramme des rayons X d'une poudre de ZnS selon la table JCPDS 05-0566 est illustré sur la figure IV.1. C'est à partir des données de ce diffractogramme propre au ZnS, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons.



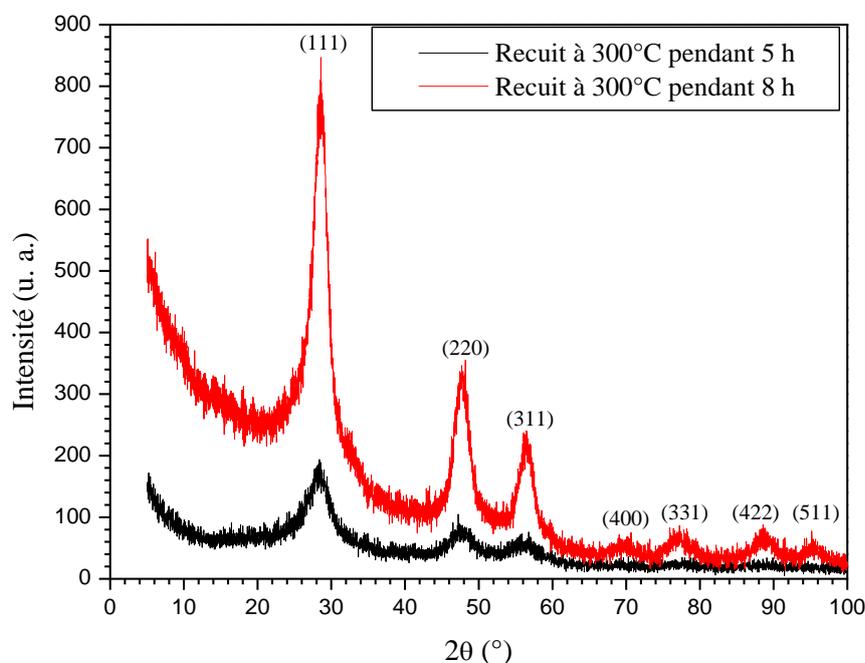
**Figure IV.1** : Diffractogramme des rayons X de la poudre de ZnS (Fiche JCPDS 05-0566).

Les figures IV.2-4 montrent les diffractogrammes des rayons X des poudres de ZnS pur. Les pics de ces diffractogrammes indiquent que toutes les poudres obtenues sont polycristallines de structure cubique de type sphalérite (JCPDS 05-0566). Les intensités et les positions des pics de diffraction observés sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans ce fichier JCPDS. De plus, on remarque que seuls les pics liés à la structure de ZnS sont

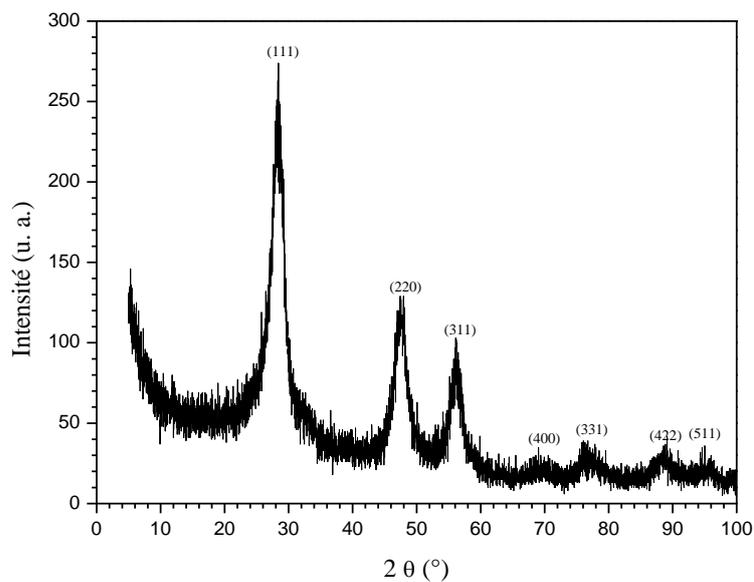
présents. Aucun pic indiquant la formation d'une phase secondaire n'a été observé. Ce qui signifie que les poudres préparées sont du ZnS avec une pureté très élevée et une bonne cristallinité. Comme, on note également l'élargissement des raies de diffraction et les intensités de pics de diffraction sont relativement faibles, ce qui explique la faible taille des cristallites de poudres de ZnS. En effet, la largeur des pics de diffraction suggère la formation des nanoparticules.

Par ailleurs, la première poudre 1:1 quant à elle, une élévation des intensités de pics de diffraction est observée avec l'augmentation du temps de recuit (Figure IV.2). En outre, l'augmentation du temps de recuit pour la cristallisation de ZnS, permet de fois la formation de ZnO. Ceci représente le problème rencontré pendant la préparation de nos échantillons.

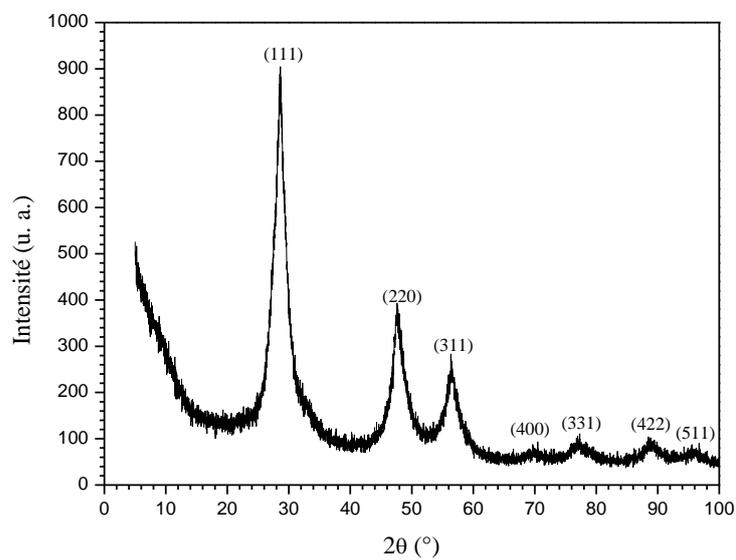
D'autre part, la comparaison entre les différents diffractogrammes de ZnS et la fiche JCPDS (05-0566), montre le décalage des positions des angles de diffraction de tous les pics vers les grandes valeurs et/ou les petites valeurs, comme montre les tableaux IV.1-4. Ce décalage peut s'expliquer par l'existence des contraintes de compression ou dilatation qu'implique la déformation de la maille. Ceci permet donc de conclure que la maille de ZnS dans les poudres élaborées, est dans un état de compression ou dilatation [1].



*Figure IV.2 : Diffractogrammes des poudres de ZnS pur obtenu à partir de la solution 1:1.*

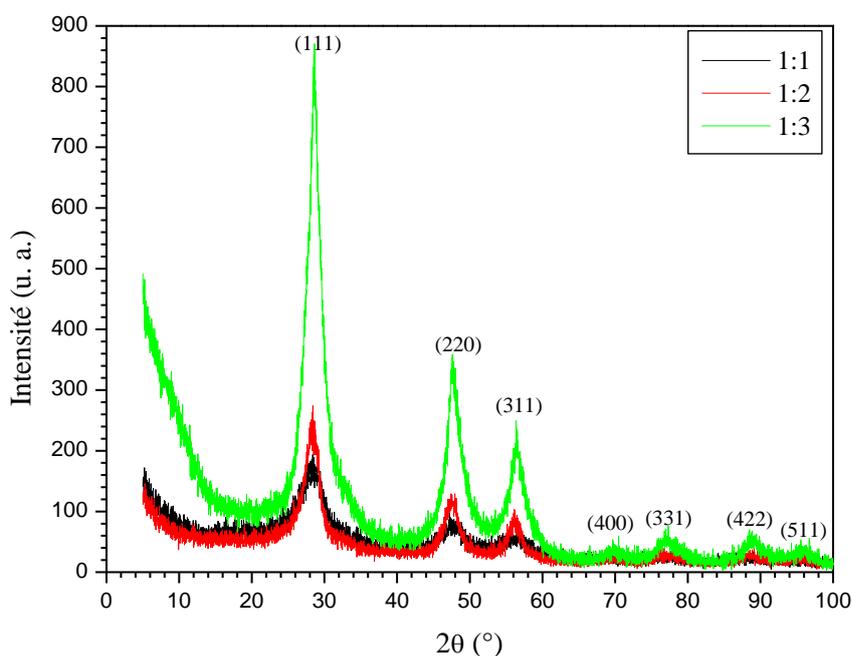


*Figure IV.3 : Diffractogramme des poudres de ZnS pur obtenu à partir de la solution 1:2 recuit à 300°C pendant 5 h.*



*Figure IV.4 : Diffractogramme des poudres de ZnS pur obtenu à partir de la solution 1:3 recuit à 300°C pendant 5 h.*

Une étude comparative entre les différents diffractogrammes des poudres élaborées (1:1, 1:2 et 1:3) (Figure IV.5), permet de montrer l'effet de la concentration du soufre sur la cristallisation de ZnS. En effet, il est clair que les intensités de pics de diffraction sont devenues très intenses avec l'accroissement de la quantité du soufre. Par conséquent, on peut déduire que l'augmentation de la concentration du soufre pendant l'élaboration, favorise la cristallisation de ZnS.



**Figure IV.5 :** Diffractogrammes des poudres de ZnS pur obtenus à partir de trois solutions 1:1, 1:2 et 1:3 recuit à 300°C pendant 5 h

#### IV.1.1 Calcul de la taille des cristallites

La taille des cristallites des poudres de ZnS pur, a été estimée à l'aide de la diffraction des rayons X grâce à la formule de Debye-Scherrer (Voir le chapitre 3), en utilisant les pics les plus intenses (111), (220) et (311). Les calculs obtenus sont consignés dans les tableaux IV.1-4. On voit que les tailles trouvées sont faibles de l'ordre nanométrique. Elles indiquent que toutes les poudres synthétisées de ZnS est constituée de nanocristaux ou nanoparticules.

- **Solution 1:1**

**Tableau IV.1 :** Tailles des cristallites de ZnS pur obtenues à partir de la solution 1:1 recuit à 300°C pendant 5 h.

<i>(hkl)</i>	$2\theta_{exp}$ (°)	$2\theta_{th}$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)	$\Delta$ (°)	<i>D</i> (nm)
(111)	28.177	28.557	0.38	2.9955	2.73
(220)	47.622	47.513	0.109	2.8791	3.02
(310)	55.819	56.287	0.468	4.0434	2.22

**Tableau IV.2 :** Tailles des cristallites de ZnS pur obtenues à partir de la solution 1:1 recuit à 300°C pendant 8 h.

<i>(hkl)</i>	$2\theta_{exp}$ (°)	$2\theta_{th}$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)	$\Delta$ (°)	<i>D</i> (nm)
(111)	28.463	28.557	0.094	1.8812	4.36
(220)	47.682	47.513	0.169	1.9298	4.50
(310)	55.382	56.287	0.095	1.8866	4.78

- **Solution 1:2**

**Tableau IV.3 :** Tailles des cristallites de ZnS pur obtenues à partir de la solution 1:2 recuit à 300°C pendant 5 h.

<i>(hkl)</i>	$2\theta_{exp}$ (°)	$2\theta_{th}$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)	$\Delta$ (°)	<i>D</i> (nm)
(111)	28.243	28.557	0.314	2.0596	3.07
(220)	47.505	47.513	0.008	2.0197	4.30
(310)	56.152	56.287	0.135	1.7843	5.05

- *Solution 1:3*

**Tableau IV.4 :** Tailles des cristallites de ZnS pur obtenues à partir de la solution 1:3 recuit à 300°C pendant 5 h.

$(hkl)$	$2\theta_{exp}$ (°)	$2\theta_{th}$ (°)	$\Delta(2\theta)$ (°)	$\Delta$ (°)	$D$ (nm)
(111)	28.572	28.557	0.015	2.1986	3.73
(220)	47.821	47.513	0.308	2.0795	4.18
(310)	56.459	56.287	0.156	1.9451	4.64

#### IV.1.2 Calcul du paramètre $a$

Un petit déplacement de la position angulaire des pics de diffraction de ZnS a été observé par rapport à ceux indiqués sur la fiche JCPDS. Dans ce but, nous déterminerons dans cette partie, le nouveau paramètre de maille  $a$  de ZnS.

Le paramètre de maille  $a$  de trois poudres obtenues, a été calculé à partir de la condition de Bragg et la relation de la distance interréticulaire du système cubique, en utilisant le plan le plus intense (111) (Voir le chapitre 3). Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau IV.5.

On remarque que le calcul du paramètre  $a$  de trois poudres a donné des valeurs légèrement supérieures à celle du composé à l'état massif  $a_{th}$  à cause de la dilatation de la maille de ZnS. Cette différence pourrait être due aux contraintes exercées par les défauts de structure.

**Tableau IV.5 :** Paramètre  $a$  des cristallites de ZnS pur obtenu à partir de trois solutions recuit à 300°C pendant 5 h.

<i>Solution</i>	$2\theta_{exp}$ (°)	$a_{exp}$ (Å)	$a_{th}$ (Å)	$\Delta a$ (Å)
<b>1:1</b>	28.177	5.481	5.406	0.075
<b>1:2</b>	28.243	5.468		0.062
<b>1:3</b>	28.572	5.407		0.001

## IV.2 Caractérisation optique des poudres de ZnS pur

Pour les matériaux, plusieurs techniques peuvent être appliquées pour caractériser les propriétés optiques et estimer l'énergie de leur gap. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'absorption optique dans le domaine UV-visible, en tant que technique non destructive et rapide, est l'une des méthodes les plus pratiques pour révéler les structures énergétiques et les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Pour cela, nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu 1800 du laboratoire des techniques innovantes de préservation de l'environnement (ITIPE) de l'université des frères Mentouri Constantine I, dans la gamme 200-800 nm.

### IV.2.1 Etude de l'absorption optique

La figure IV-6 montre les spectres d'absorption des nanoparticules de ZnS en fonction de la longueur d'onde. L'allure générale des spectres est identique :

- Le spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 800 à 400 nm. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone due aux défauts de structure comme les dislocations et les lacunes. Comme l'absorption est faible dans le domaine visible, on déduit que les nanocristallites de ZnS sont transparentes dans le domaine du visible.
- Une augmentation significative de l'absorption optique est remarquée à partir de 400 nm qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte avec l'apparition d'un épaulement assez large s'étalant sur l'intervalle 330-250 nm et centré à 300 nm qui est dû à la création d'excitons dans les cristallites de ZnS. La largeur de l'épaulement témoigne de la dispersion en taille des cristallites (les cristallites ne sont pas de même taille). Cet épaulement résulte de la superposition de pics correspondant à différentes tailles de cristallites de ZnS.

Le gap optique des nanocristaux de ZnS est déterminé à partir de la méthode de la dérivée seconde en utilisant le logiciel origin (Figure IV.7). On remarque la présence de deux pics à 320 nm (3.88 eV) et 280 nm (4.43 eV), dus à l'absorption excitonique à partir de deux transitions [2]. Le gap donc est estimé à 3.88 eV. Cette valeur du gap est supérieure à celle du cristal massif (3.6 eV) ; il y a un décalage de 0.28 eV vers les grandes énergies. Cette augmentation de l'énergie du gap est due au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites [3-6]. Ce qui confirme que la taille des cristallites de ZnS élaborées est d'ordre nanométrique.

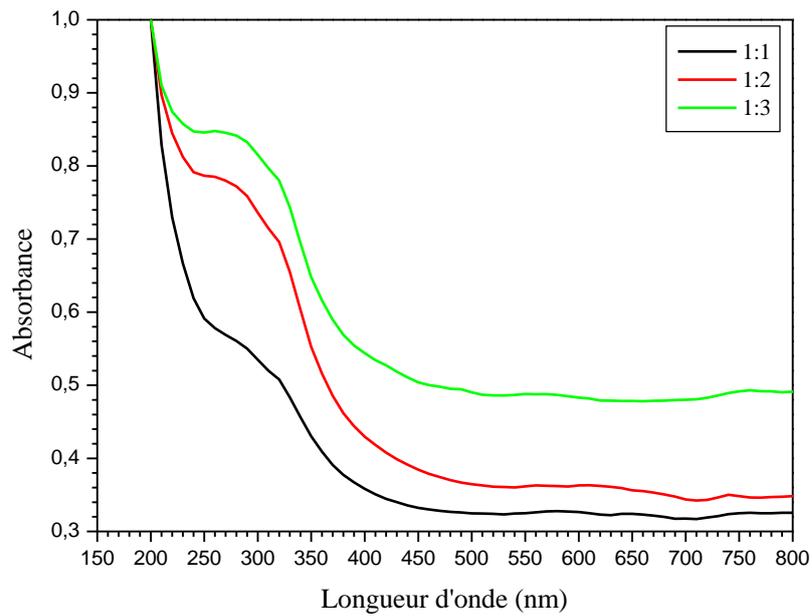


Figure IV.6 : Spectres d'absorption des poudres de ZnS recuit à 300°C pendant 5 h.

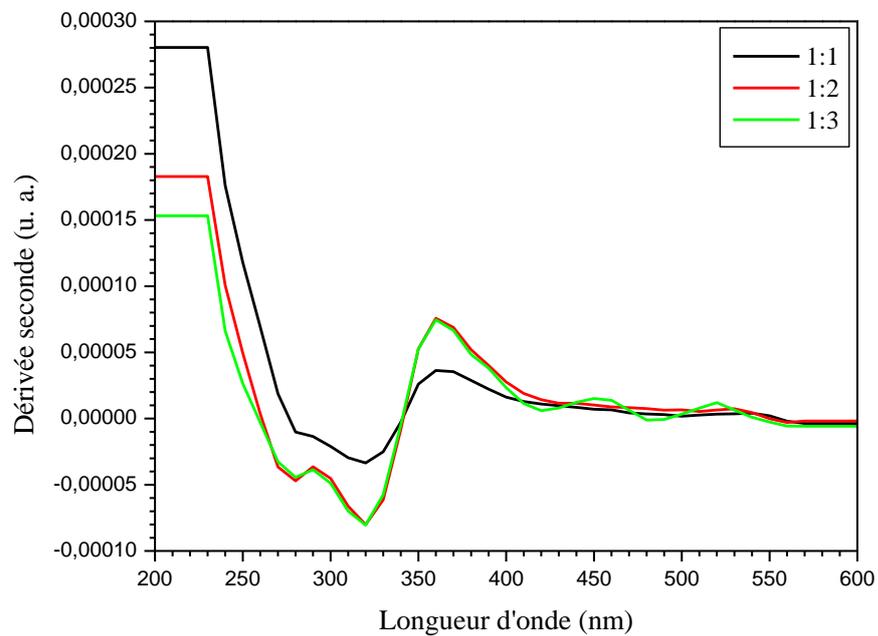


Figure IV.7 : Courbes de dérivée seconde des poudres de ZnS recuit à 300°C pendant 5 h.

### IV.2.2 Estimation de la taille des cristallites de ZnS

Pour les tailles des cristallites, on observe un confinement qui se traduit par l'apparition des pics d'absorption dus à des transitions excitoniques discrètes à partir desquelles, il est possible de déterminer la taille des cristallites en utilisant la relation suivante (Voir le chapitre 2) qui lie l'énergie du gap et la taille des cristallites dans le modèle de la masse effective :

$$E_x = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R}$$

où :

$R$  est le rayon moyen des cristallites de ZnS, supposées sphériques ;

$E_x$  est l'énergie excitonique du gap (3.88 eV) ;

$E_g$  est la largeur de la bande interdite du ZnS à l'état massif (3.6 eV) [7] ;

$\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ), pour le ZnS :  $m_e^* = 0.25 m_0$

et  $m_h^* = 0.59 m_0$  [8] ;

$\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative du ZnS à l'état massif,  $\epsilon_r = 8.3$  [9].

On a :  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ N m}^2\text{C}^{-2}$ ,  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  $m_0 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

En remplaçant dans l'équation ci-dessus :

$$3,88 = 3,6 + \frac{2,15}{R^2} - \frac{0,31}{R}$$

On trouve un rayon moyen de 2.3 nm pour les nanoparticules de ZnS élaborées. Cette valeur est proche de celle du rayon de Bohr de l'exciton ( $a_B = 1.5 - 2.5 \text{ nm}$ ) [10] du cristal massif de ZnS. On peut donc conclure que les cristallites de ZnS sont dans un régime du confinement intermédiaire.

La valeur moyenne de taille des cristallites trouvée à partir du spectre de l'absorption UV-visible ( $D = 2R = 4.6 \text{ nm}$ ) est en bon accord avec celle calculée à partir de diffractogramme des rayons X. En fait, les tailles déterminées par les deux méthodes (formule de Scherrer et modèle de la masse effective) se situent dans le domaine nanométrique.

## Références

- [1] « Diffraction des rayons X », <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx5.html>
- [2] P. Baranski, V. Klotehkov, I. Potykeritch, “*Electronique des semi-conducteurs*”, ED. Mr. Moscou (1978).
- [3] A. I. Ekimov, Phys. Scr. T39 (1991) 217.
- [4] A. I. Ekimov, A. A. Onushenko, Fiz. Tekh. Poluprovodn.16 (1987) 1215.
- [5] A. I. Ekimov, A. L. EfrOs, A. A. Onushchenko, Sol. Stat. Comm. 56 (1985) 921.
- [6] Al. L. Efros, A. L. Efros, Sov. Phys. Semicond. 16 (1982) 772.
- [7] S. V. Gaponenko, “*Optical properties of semiconductor nanocrystals*”, Cambridge University, Cambridge, 1998.
- [8] G. G. Ramteke, A. S. Lanje, D. M. Pimpalshende, Int. J. of Scientific Research in Research Paper. Physics and Applied Sciences. 6 (2018) 69.
- [9] Iranmanesh Parvaneh, Saeednia Samira, Nourzpoor Mohsen, Chin. Phys. B. 24 (2015) 046104.
- [10] Abdelhafid Souici, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri Constantine 1 (2009).

## *Conclusion générale*

---

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique des nanoparticules de semi-conducteur ZnS. On a pu utiliser la méthode de sol-gel avec succès pour l'élaboration de nos échantillons. Ceci nous a permis une meilleure compréhension de certaines propriétés de ces matériaux.

Trois solutions différentes avec trois différentes concentrations de soufre, ont été préparées à partir de deux précurseurs, l'acétate de zinc dihydraté et la thiourée dissolvent dans l'eau comme solution de départ. Ces solutions ont été stabilisées en utilisant l'acide oxalique.

L'obtention des nanoparticules de ZnS pur est montrée par la diffraction des rayons X. Cette caractérisation nous a permis de :

- ✓ Confirmer que toutes les poudres obtenues sont de ZnS de structure cubique de type sphalérite dont aucun pic indiquant la formation d'une phase secondaire n'a observé.
- ✓ Montrer que l'augmentation de la concentration de soufre favorise la cristallisation de ZnS.
- ✓ Constater le décalage des positions des angles de diffraction à cause des contraintes.
- ✓ Conclure l'élargissement des raies de diffraction et les faibles intensités de diffraction indiquant la faible taille des cristallites de ZnS.
- ✓ Dédire que la taille des cristallites de ZnS est d'ordre nanométrique.

La caractérisation optique est effectuée à partir des spectres d'absorption dans la gamme spectrale 200-800 nm à la température ambiante. Ces spectres ont montré un épaulement d'absorption excitonique relative aux cristallites de ZnS et une dispersion en taille. Le gap optique des nanocristaux de ZnS, déterminé par la méthode de la dérivée seconde de l'absorption, a été évalué à 3.88 eV. Il est plus grand que celui du ZnS massif ( $E_g = 3.6$  eV) ; ce décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies est dû au confinement quantique induit par la très faible taille des cristallites de ZnS.

L'estimation de la taille des cristallites ZnS, en utilisant le modèle de la masse effective, a montré que le rayon moyen des cristallites est égal à 2.3 nm. Les cristallites de ZnS sont donc dans un état de confinement intermédiaire.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres de sulfure de zinc pur par la méthode de sol-gel. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la concentration du soufre sur la cristallisation de ZnS.

La caractérisation structurale à partir de la diffraction des rayons X, a montré que toutes les poudres obtenues sont polycristallines de structure cubique de type sphalérite et l'augmentation des intensités des pics de diffraction lorsque la concentration du soufre croît. Le calcul de la taille des cristallites révèle que toutes les poudres synthétisées de ZnS sont constituées des nanocristaux. L'étude des spectres d'absorption optique dans le domaine 200-800 nm, a montré la formation des bandes d'absorption excitonique et le décalage du gap vers les grandes énergies à cause du confinement quantique induit par la faible taille des cristallites de ZnS.

**Mots clés :** ZnS, Poudres, Nanocristaux, Confinement quantique, Diffraction des rayons X, Propriétés optiques.

\*\*\*\*\*

## ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير مساحيق كبريتيد الزنك النقية باستخدام طريقة محلول-هلام. يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير تركيز الكبريت على تبلور كبريت الزنك. بينت الدراسة البلورية باستعمال أطيف الأشعة السينية تبلور مساحيق كبريت الزنك بنقاوة عالية و بتركيبية بلورية مكعبة و زيادة في شدة قمم خطوط الانعراج مع زيادة تركيز الكبريت. بينما قياس حجم الحبيبات فقد أظهر بأن حبيبات كل مساحيق ZnS المحضرة هي من رتبة النانومتر. أما دراسة الخصائص الضوئية باستعمال المطيافية المرئية والفوق البنفسجية في المجال 200-800 nm فقد أظهرت تكون أشرطة للامتصاص المهيج و الزيادة في قيمة الشريط الممنوع بسبب الحجز الكمومي الناتج عن صغر حبيبات المساحيق المحضرة لـ ZnS.

**الكلمات المفتاحية :** ZnS, المساحيق, نانوبلورات, الحجز الكمومي, انعراج الأشعة السينية, الخصائص الضوئية